

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na charakterizaci vlastností nových organických materiálů pro solární články. V teoretické části je řešeno téma solární články a je zde popsána fotovoltaická přeměna energie. Praktická část zahrnuje přípravu solárních článků s klasickou i invertovanou strukturou a porovnává jejich účinnost na transparentních elektrodách od různých výrobců.

ABSTRACT

This bachelor thesis concentrates on the properties characterization of new organic materials for solar cells. In the theoretical part, there is a solar cells themed literature search and a description of the fotovoltaic energy conversion. The practical part includes the preparation of solar cells with classic and invert structure and comparison their efficiency on transparent electrodes from a different producers.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické solární články, fotovoltaika, klasická struktura, invertovaná struktura, transparentní elektroda

KEYWORDS

Organic solar cells, photovoltaic, classic structure, inverted structure, transparent electrode

SIONOVÁ, M. *Organické solární články*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 40 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé práce doc. Ing. Martinu Weiterovi, Ph.D. za jeho čas, ochotu, poskytnutí rad, informativních materiálů a pomoc s korekcí práce.

Také bych chtěla poděkovat Ing. Patricii Heinrichové za vedení při experimentální části práce, vysvětlení všeho potřebného a zodpovězení všech mých otázek.

A dále můj dík patří Fakultě Chemické VUT v Brně a ústavu fyzikální a spotřební chemie za poskytnutí materiálů pro experimentální část této práce, zapůjčení laboratorních pomůcek a měřících přístrojů.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Charakteristika záření.....	8
2.2	Fotoelektrický jev	8
2.3	Fotovoltaika.....	9
2.3.1	Historie	9
2.3.2	Fotovoltaický jev	9
2.4	Solární články.....	9
2.4.1	Historie	9
2.4.2	Rozdělení.....	10
2.4.3	Porovnání Si panelů a organických solárních článků.....	11
2.5	Organické solární články.....	11
2.5.1	Historie	12
2.5.2	Rozdělení.....	13
2.5.3	Charakteristika	13
2.5.4	Od fotonu k solární energii.....	14
2.5.4.1	Absorpce.....	15
2.5.4.2	Difúze excitonu	15
2.5.4.3	Přenos nábojů a jejich extrakce	15
3	Experimentální část	16
3.1	Cíl práce	16
3.2	Použité sloučeniny a materiály.....	16
3.2.1	Kopolymer funkční vrstvy	16
3.2.2	Elektronový akceptor	16
3.2.3	Vodivý polymer pro klasickou strukturu	17
3.2.4	Vodič pro invertovanou strukturu	17
3.2.5	Transparentní elektroda – Cener	18
3.2.6	Transparentní elektroda – Sigma-Aldrich	18
3.2.7	Transparentní elektroda – Centi	18
3.3	Příprava fotovoltického článku.....	19
3.3.1	Transparentní elektroda – PET podložka s ITO vrstvou.....	20
3.3.2	Metoda rotačního lití	20
3.3.3	Vrstva PEDOT	21
3.3.4	Vrstva TiO ₂	21
3.3.4.1	Solgelový proces	21
3.3.4.2	Tisk.....	21
3.3.5	Vrstva Tg PPV:PCBM (1:4)	22
3.3.6	Elektrody	22
3.3.7	Kontakty	22
3.4	Volt – ampérová charakteristika.....	22
3.5	Optická měření	23
3.5.1	UV – VIS spektroskopie	24
3.5.2	Fotoluminiscence	24
4	Výsledky a diskuze.....	25
4.1	Optická měření	25

4.1.1	Absorbance	25
4.1.1.1	Transparentní elektrody	25
4.1.1.2	Transparentní elektroda – Centi	26
4.1.1.3	Tenké vrstvy	27
4.1.2	Fluorescence	28
4.2	Volt – ampérová charakteristika	28
4.2.1	Klasická struktura	30
4.2.1.1	Na transparentní elektrodě – Cener	30
4.2.1.2	Na transparentní elektrodě – Sigma-Aldrich	31
4.2.1.3	Na transparentní elektrodě – Centi	32
4.2.2	Invertovaná struktura	32
4.2.2.1	Na transparentní elektrodě – Cener	32
4.2.2.2	Na transparentní elektrodě – Sigma-Aldrich	33
4.2.2.3	Na transparentní elektrodě – Centi (hnědé)	34
4.2.2.4	Na transparentní elektrodě – Centi (zelené)	35
5	ZÁVĚR	37

1 ÚVOD

Téměř veškerá energie, kterou na Zemi máme, pochází ze Slunce. Na Zeměkouli ročně dopadá asi 1,540 peta kWh sluneční energie. Toto je asi 15 000 x více než je celosvětová spotřeba energie. Vzhledem k tomuto zjištění jsou celosvětově činěny kroky k využití tohoto největšího energetického zdroje. Fotovoltaická zařízení představují jednoduchý a elegantní způsob, jak sluneční paprsky přeměnit na elektřinu.¹

Tato práce byla konána v rámci evropského výzkumného projektu Development of Photovoltaic Textiles based on novel Fibres (DEPHOTEX = Vývoj fotovoltaických textilií založených na nových vláknech). Tento projekt je financovaný Evropskou komisí (FP7, NMP téma - Nanovýzkum, nanotechnologie, materiály & nové technologie výroby), dotace činí 4,2 milionu €. Dephotex bude na tomto projektu pracovat v období 3 let (od listopadu 2008 do října 2011). Toto společenství je tvořeno 15 partnery ze 7 různých evropských zemí (Španělsko, Belgie, Itálie, Německo, Portugalsko, Česká republika a Švýcarsko), které spojují dva velmi různé světy, každý z nich s různými potřebami a specifikacemi: textilie a fotovoltaika.²

Náplní této práce je charakterizace nových perspektivních materiálů s ohledem na jejich potenciální aplikaci v organických solárních článcích. Práce je zaměřena na studium vlastností daných materiálů a na charakterizaci procesu přeměny světelné energie na elektrickou s ohledem na strukturu použitých materiálů. Především s využitím optoelektrických charakterizačních metod. Konkrétně jde o porovnání ITO vrstev na PET podložkách od 3 firem (Cener, Centi - spolupracujících v rámci Dephotex a Sigma-Aldrich) a také příprava solárních článků s klasickou i invertovanou strukturou.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Charakteristika záření

Sluneční záření_bílé světlo_elektromagnetické vlnění.

Je charakterizováno rychlostí ve vakuu: $c = 299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dále je charakterizováno veličinami: vlnová délka λ , frekvence ν , vlnčet $\tilde{\nu}$ a energie E . Platí mezi nimi vztah:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}, \quad (1)$$

kde h je Planckova konstanta: $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.

V látkách se ale světlo šíří rychlostí vždy menší než ve vakuu, poměr těchto rychlostí je vyjádřen indexem lomu n :

$$n = \frac{c}{\nu}. \quad (2)$$

2.2 Fotoelektrický jev

Fotoefekt byl objeven při zkoumání vzájemného působení záření a látky. Bylo zjištěno, že dopadající záření uvolňuje z povrchu některých látek elektrony, které pak mohou přenášet elektrický proud v obvodu. Počet těchto elektronů je úměrný intenzitě dopadajícího světla. Rychlost vyražených elektronů však nezávisí na intenzitě světla, ale pouze na jeho frekvenci. Fotoefekt nastává pouze při ozáření světlem s frekvencí vyšší, než je prahová frekvence charakterizující daný materiál.

Z hlediska způsobu vzniku elektronů vlivem dopadajícího elektromagnetického záření se rozlišuje:

- vnější fotoefekt – elektrony jsou emitovány mimo materiál (tzv. fotoelektrony),
- vnitřní fotoefekt – energie fotonu nestačí k vyražení elektronu mimo krystal.^{3 4}

2.2.1 Fotovodivost

Pokud energie fotonu není dostačující pro vnější fotoelektrický jev, ale přesto je jeho energie větší než šířka zakázaného pásu, generují se v polovodiči nové páry nosičů elektrického proudu, čímž dojde ke zvýšení vodivosti.

2.2.2 Fotoelektrická přeměna energie

Abychom mohli získat ze slunečního záření elektrickou energii, je potřeba splnit tyto podmínky:

- foton dopadajícího záření musí být absorbován a současně excitovat elektron absorbující látky do vyššího vodivostního pásu, musí tedy mít energii pro překonání zakázaného pásu $h\nu \geq E_g$, kde E_g je šířka zakázaného pásu;
- generovaná dvojice elektron – díra musí být včas oddělena, aby nezanikla rekombinací, toho dosáhneme pomocí p-n přechodu, který zajistí pohyb elektronu k polovodiči typu n a díry k polovodiči typu p;
- oddělené náboje musí být odvedeny dřív, než dojde k rekombinaci a ztratí svojí potenciální energii.

2.3 Fotovoltaika

Fotovoltaika je metodika, která umožňuje přímou přeměnu energie slunečního záření na energii elektrickou pomocí fotoelektrického jevu.

Pojem fotovoltaika pochází ze dvou slov, řeckého φώς [phos] = světlo a ze jména italského fyzika Alessandra Volty.

2.3.1 Historie

Objev fotovoltaického jevu se připisuje A. E. Becquerelovi, který jej jako devatenáctiletý mladík odhalil při experimentech v roce 1839. V roce 1904 jej fyzikálně popsal Albert Einstein a v roce 1921 mu byla za „práce pro rozvoj teoretické fyziky, zejména objev zákona fotoelektrického efektu“ udělena Nobelova cena. Již v roce 1916 pak další držitel této ceny Robert Millikan experimentálně potvrdil platnost principu fotovoltaického jevu.

Větší rozvoj fotovoltaiky nastává v šedesátých letech s nástupem kosmického výzkumu, solární články slouží jako zdroj energie pro družice. Vůbec první družicí využívající k získání energie sluneční paprsky byl ruský Sputnik 3, vypuštěný 15. května 1957. Dalším důležitým mezníkem pro rozvoj fotovoltaiky a zejména výzkumu a vývoje v této oblasti byla celosvětová ropná krize v roce 1973. Dnes je již využití fotovoltaiky různorodé.⁵

2.3.2 Fotovoltaický jev

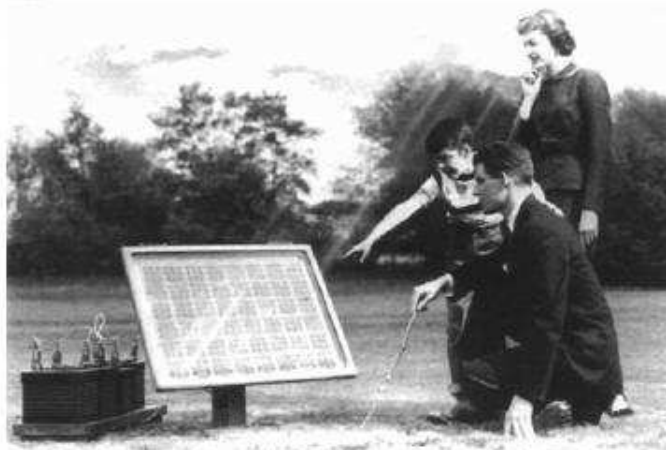
Při fotovoltaickém, neboli hradlovém jevu se energie dopadajících kvant spotřebuje na přechod elektronů přes potenciálovou bariéru p-n přechodu dvou polovodičů p a n typu. Na přívodech k polovodičům pak vznikne elektrické napětí úměrné velikosti osvětlení přechodu.

Na tomto jevu je založen přímý proces přeměny sluneční energie a využívají jej solární články. Základem je interakce záření s elektrony tuhých látek, v nichž je vždy přítomen určitý počet volných nosičů náboje, elektronů a děr. V polovodičích se tato koncentrace nosičů náboje pohybuje v rozmezí 10^{21} až 10^{22} částic/m³. Volné i vázané elektrony mají určitou energii a elektronové hladiny v atomech jsou obsazeny elektrony podle Pauliho vylučovacího principu. Počet dovolených pásů v krystalu je vždy mnohem větší, než počet elektronů, které je mohou obsadit. Elektrony se snaží obsazovat vždy nejnižší hladiny.⁶

2.4 Solární články

2.4.1 Historie

Prvotní pokusy s fotočlánky spadají do sedmdesátých let 19. století, kdy byly poprvé zjištěny změny vodivosti selenu při jeho osvětlení a kolem r. 1883 byl sestaven první selenový fotočlánek s tenkou vrstvou zlata (Charles Fritts, účinnost pod 1 %). První patent na solární článek pak byl podán v roce 1946 Russellem Ohlem, který také stál na počátku rozvoje křemíkových solárních článků (1941). První skutečný fotovoltaický článek s 6% účinností byl vyroben z krystalického křemíku v roce 1954 v Bellových laboratořích (G. L. Pearson, Daryl Chapin, Calvin Fuller – na Obr. 1 vlevo).⁵



Obr. 1: Objevitele krystalického křemíkového solárního článku (vlevo) a demonstrační fotografie prvního solárního panelu vyrobeného v Bellových laboratořích (vpravo).⁷

2.4.2 Rozdělení

Dnes na trhu nejrozšířenějšími jsou fotovoltaické články tzv. první generace (90 %), které v základu využívají křemíkové desky. Dosahují poměrně vysoké, vlastně prozatím nejvyšší účinnosti přeměny (v sériové výrobě 16 až 19 %, speciální struktury až 24 %). Jsou na trhu již od 70. let. Jejich výroba je však velmi nákladná, i přesto lze očekávat, že budou ještě několik let trhu dominovat.

Vysoká cena vstupního materiálu – krystalického křemíku byla motivem k vytvoření druhé generace solárních článků, které používají tenké vrstvy absorbujícího polovodiče. Tyto články využívají amorfni nebo mikrokrytalický křemík. Tyto články se vyznačují 100 až 1000 x tenčí aktivní absorbující polovodičovou vrstvou, zatímco účinnost takového článku se dostává zhruba na 10%. Tyto články mohou také využívat CIS struktury, což jsou směsné polovodiče založené na materiálech jako Cu, In, S, Ga nebo Se. Výhodou těchto článků je možnost široké volby podkladového substrátu (organické, kovové či textilní folie), čímž se v případě ohebného materiálu také zvyšuje aplikační sféra. Komerčně se tyto články začaly prodávat v polovině 80. let.

Třetí generace solárních článků je vděčným cílem současných výzkumů a zahrnuje široké spektrum směrů, kterým je ve výzkumu věnována pozornost:

- vícevrstvé solární články (z tenkých vrstev),
- články s vícenásobnými pásy,
- články, které by využívaly „horké“ nosiče náboje pro generaci více párů elektronů a děr,
- termofotovoltaická přeměna, kde absorbér je současně i radiátorem vyzařujícím selektivně na jedné energii,
- termofotonická přeměna, kde absorbér je nahrazen elektroluminiscencí,
- články využívající kvantových jevů v kvantových tečkách nebo v kvantových jamách,
- prostorově strukturované články vznikající samoorganizací při růstu aktivní vrstvy,
- organické solární články.⁵

2.4.3 Porovnání Si panelů a organických solárních článků

Solární články a panely stále bojují se stejnými problémy a těmi jsou hmotnost, účinnost a cena. Všechny polovodičové křemíkové solární články jsou totiž již z principu dost náročné na výrobu a tedy i drahé. To by ani tak nevadilo, kdyby měly velkou účinnost, tedy vysokou hodnotu výkon/cena. To bohužel však stále neplatí. Navíc monokrystalické články, které mají účinnost největší (20 až 30 %), jsou však také nejtěžší a zároveň není možné na základě jejich struktury je vyrábět jako ohebné. Tím jsou méně praktické a často to velmi omezuje jejich použití. Příklad použití na Obr. 2 vlevo.

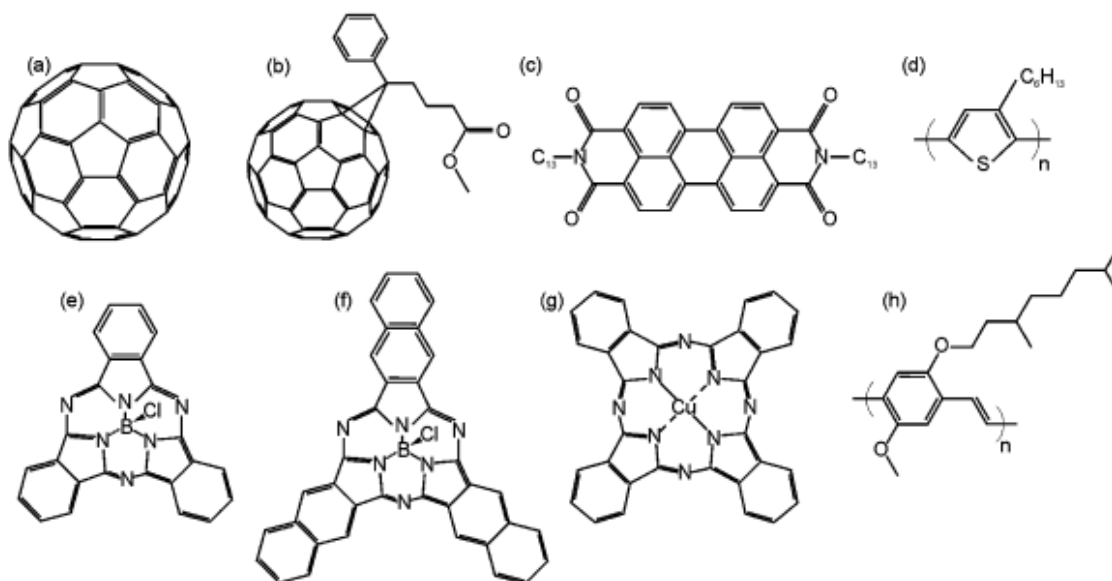
Dnes asi marketingově nejpoblábnější amorfnní články se sice dají vyrobit jako lehké a mohou být i velmi ohebné, ale zase jejich účinnost je zhruba poloviční (10 až 20 %) než u monokrystalických. Parametr výkon/cena či použití/cena je opět špatný. Když se nedaří zvýšit účinnost, tak dalším řešením je snížení ceny. Toho je však možné dosáhnout jen levnou výrobou a tedy zkonstruovat solární články z levného materiálu snadno zpracovatelného. Těmi jsou polovodivé polymery, které se již využívají pro polymerové LED diody (LED = Light Emitting Diode = světlo emitující dioda). Další příklad využití organických solárních článků je na Obr. 2 vpravo. Bohužel jejich nevýhoda je dosud velmi malá účinnost, která se však díky vývoji stále zvyšuje. Články v současné době dosáhly v laboratorních podmínkách účinnosti až 7 %, přičemž v roce 2005 to bylo jen okolo 3 %. Stále je to sice dost málo, ale vzhledem k tomu, že výroba je levná, bude dosaženo nižší ceny za kilowatt výkonu než u článků s vyšší účinností.⁸



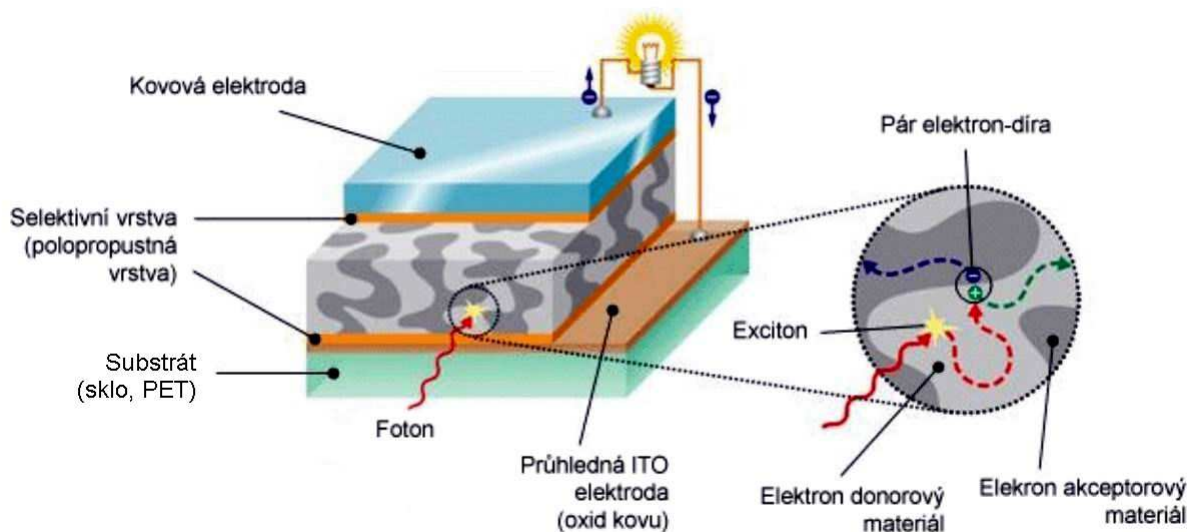
Obr. 2: Na obrázku vlevo jsou křemíkové panely instalované na domě v Coloradu. Napravo příklad použití organických solárních článků – nabíječka.

2.5 Organické solární články

Jádro heteropřechodových organických fotovoltaických článků je tvořeno tenkou vrstvou organických polovodičů typu donor a akceptor. Jako donor a akceptor se používají rozličné druhy látek, např. polymery a malé molekuly (příklady struktur na Obr. 3). Na Obr. 4 je popsána základní funkce polymerového solárního článku. Vědci zkoumají kvalitu fotovoltaických článků v závislosti na jejich účinnosti přeměny energie, tj. poměru generované elektrické energie vůči dodané energii solární. V posledním desetiletí se tato účinnost stále zvyšovala, v současnosti dosahuje až 7 %. Porozumění a soustředění výzkumu na řešení ztrátových mechanismů, které se v procesech, od vyzařování (fotonů) až po akumulaci náboje, objevují, by mělo vést k účinnostem 10 % v blízké budoucnosti.¹⁰



Obr. 3: Příklady molekulárních struktur některých používaných materiálů:
 (a) C_{60} , (b) PCBM, (c) PTCDI- $C_{13}H_{27}$ jsou akceptory;
 (d) P3HT, (e) SubPc, (f) SubNc, (g) CuPc a (h) MDMO-PPV jsou donory.
 (Zkratky jsou vysvětleny na konci v Seznamu zkratk a symbolů).



Obr. 4: Popis základní funkce polymerového solárního článku s objemovým heteropřechodem jako hlavní aktivní složkou.

2.5.1 Historie

V roce 1986 C. W. Tang poprvé předvedl organický solární článek s účinností přeměny energie 1 %, což byla řádově 1 – 2x větší účinnost než v té době mělo jakékoliv jiné podobné zařízení na organické bázi. Zásadní inovací bylo představení přechodu mezi dvěma organickými polovodiči, zvanými donor a akceptor. Vzhledem k tomu, že excitované stavy organických molekul, tedy excitonů, jsou charakteristické velkou vazebnou energií – standardně mezi 0,2 a 1 eV – rozhraní donor-akceptor se ukázalo jako klíčové k účinnému

rozdělení excitonů na volné elektrony a díry, které jsou poté přeneseny na akceptor a donor povrch. Jinak řečeno – tvoří elektrický proud. Tato prvotní demonstrace odstartovala velkou snahu vědců, která se projevila na uvedení článků s účinností 5 – 6 %. Dnes je to již 7 % a předpokládá se další zvyšování.¹⁰

2.5.2 Rozdělení

V současné době se výzkum zaměřuje hlavně na tyto typy organických solárních článků:

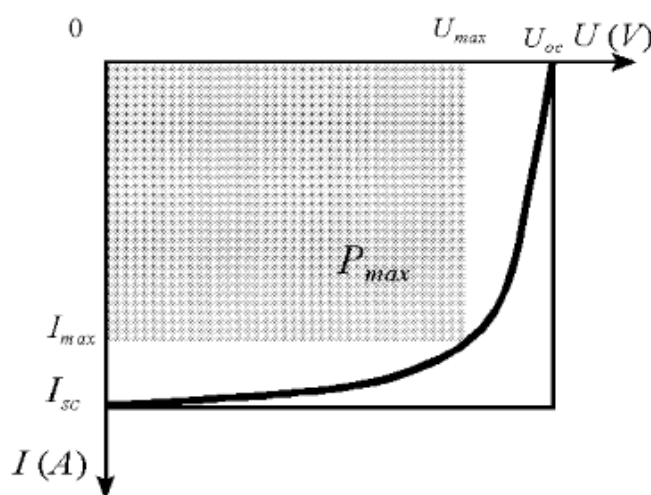
- nízkomolekulární,
- polymerní,
- invertované (obrácená polarita elektrod),
- barvivy senzitivované (hlavně rutheniové),
- textilní.

2.5.3 Charakteristika

Solární článek je nejčastěji charakterizován třemi parametry: proudem nakrátko, napětím naprázdno a faktorem plnění. Elektrický proud nakrátko (při nulovém napětí) se značí I_{sc} (Short Circuit), U_{oc} (Open Circuit) je napětí naprázdno (při nulovém proudu). Faktor plnění začený FF (Fill Factor), který může být charakterizován vztahem:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} U_{oc}} = \frac{|U_{max} I_{max}|}{I_{sc} U_{oc}}, \quad (3)$$

kde P_{max} je maximální výkon získávaný z článku, této hodnotě odpovídá součin hodnot maximálního napětí U_{max} a maximálního proudu I_{max} . Všechny hodnoty pro výpočet jsou vyznačeny na Obr. 5.



Obr. 5: Příklad V-A charakteristiky solárního článku, kde jsou vyznačeny hodnoty proudů a napětí používaných k výpočtům.

Účinnost přeměny energie záření je pak charakterizována jako podíl maximálního výkonu získaného z článku a výkonu záření dopadajícího na plochu článku. Účinnost je definována vztahem:

$$\eta_e = \frac{P_{\max}}{P_0} = \frac{|U_{\max} I_{\max}|}{P_0} = \frac{I_{sc} U_{oc} FF}{S \int_0^{\infty} M(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda}, \quad (4)$$

$$\eta = \frac{P_{\max}}{S \cdot M(\lambda) \cdot I_{sc}}, \quad (5)$$

kde P_0 je výkon záření dopadající na článek o ploše S , $M(\lambda)$ je spektrální hustota dopadajícího elektromagnetického záření a člen hc/λ představuje energii jednoho fotonu o vlnové délce λ .^{7 9}

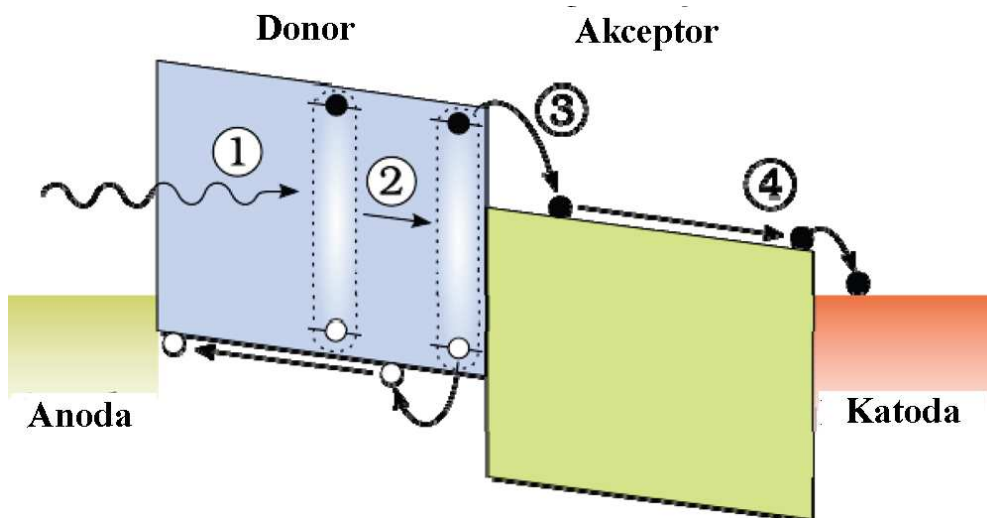
2.5.4 Od fotonu k solární energii

Přeměna slunečního záření na elektrický proud se skládá ze čtyř kroků popsaných na Obr. 6. Materiál donoru má ve srovnání s akceptorem menší HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) i LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Z toho vyplývá, že donor je materiál přenášející díry a ideálně tvoří ohmický kontakt s anodou, zatímco materiál akceptoru přenáší elektrony a je v kontaktu s katodou.

Celková účinnost přeměny fotonu na proud, nebo externí kvantová účinnost (η_{EQE}) může být vyjádřena jako:

$$\eta_{EQE}(\lambda, U) = \eta_A(\lambda) \eta_{ED} \eta_{CT}(U) \eta_{CC}(U), \quad (6)$$

kde λ je vlnová délka dopadajícího světla a U je napětí v článku.



Obr. 6: Diagram energie organického solárního článku s přechodem donor-akceptor. Čtyři kroky tvorby solární energie jsou (1) absorpce fotonu a následný vznik excitonu; (2) pohyb (difúze) excitonu směrem k D-A přechodu; (3) přenos nábojů excitonu – elektron na akceptor a díra na donor a (4) hromadění nábojů na kontaktech.

2.5.4.1 Absorpce

Prvním procesem popsaným na *Obr. 6* je absorpce fotonu, jejímž výsledkem je exciton, který je schopen prostoupit vrstvou, v níž byl vytvořen. Účinnost absorpce (η_A) velice závisí na absorpčním spektru organických molekulárních vrstev a stejně tak na jejich tloušťce. A samozřejmě samotné architektuře článku. Síla a šířka absorpčního spektra fotoaktivní vrstvy do značné míry určuje její potenciál pro zachycení dopadajícího slunečního záření. Narozdíl od krystalických anorganických polovodičů, které absorbují celé spojité spektrum fotonů s energií vyšší než jejich zakázaný pás, organické polovodiče mají přesně vymezené elektronové přechody, které jsou standardně velmi omezené. Mimoto bývají tyto přechody velmi citlivé na své okolí, například absorpce monomeru může být zjišťována pro molekuly v plynných fázích nebo ve velmi zředěných roztocích, v tomto procesu je pravděpodobnost foton-molekulového vzájemného působení určena hustotou molekul a silou jejich oscilace. Při přechodu k pevné fázi jsou mezimolekulová vzájemná působení daná. Tato vzájemná působení, která jsou určena krystalovou strukturou molekul, mohou mít významný dopad na jejich absorpční spektrum.

2.5.4.2 Difúze excitonu

Druhým procesem je difúze excitonů. Účinnost (η_{ED}) tohoto procesu závisí především na délce difúze (L_d) a morfologii D-A přechodu.

Skutečnost, že organické polovodiče jsou charakteristické velkým absorpčním koeficientem a malou pohyblivostí, přináší významné nároky na tloušťku vrstev. Například vrstva, která je silnější než 200-300 nm neabsorbuje o mnoho více světla než vrstva slabší a naopak vyvolá masivní odpor celého článku. Takže optimální tloušťka celé vrstvy musí být menší, než je vlnová délka dopadajícího světla. Jeho odraz a přenos v každém materiálovém rozhraní vytváří vlnovou strukturu, jejíž vzor je závislý na mnoha ukazatelích lomu a tloušťky vrstev struktury. TMM (The Transfer Matrix Method = metoda přenosu matice) může být použita k přesnému propočítání velikosti ruchu tohoto vzoru při libovolné vlnové délce a úhlu dopadu, což přímo souvisí s účinností generace excitonů ve struktuře. Procento excitonů, které dosáhne bodu separace, je tedy vypočítáno z ustáleného stavu generace excitonů, vyřešením rovnice difúze, kde L_d je kritický parametr. Zvyšování účinnosti planárních a heteropřechodových článků je tedy možné úpravou tloušťky různých vrstev.

2.5.4.3 Přenos nábojů a jejich extrakce

Proces rozkladu excitonu na volné náboje, je charakterizována účinností (η_{CT}) – krok 3 na *Obr. 6* – která je významná, pokud je energeticky výhodná. Celková procenta rozdělených excitonů, které se extrahují na elektrody v posledním procesu, jsou charakterizována účinností ukládání náboje (η_{CC}). Tento proces je citlivý hlavně na morfologii a pohyblivost aktivních vrstev.

Exciton, který dosáhne D-A přechodu, se rozdělí na dva takzvané zdvojené páry – elektron a díru. Tento pár s různými náboji je stále vázán značnou vazebnou energií (až do 0,5 eV) a k získání nosičů volného náboje je nutné následné rozdělení páru, probíhající s již zmíněnou účinností η_{CT} . Ve skutečnosti jsou přesný stav zdvojeného páru a podmínky přenosu náboje věcí neustálého výzkumu. Protože je těžké určit, kdy už je zdvojený pár skutečně oddělen, je uveden poslední krok tohoto procesu (sběr elektrodou) společně s procesem předchozím (přenosem nábojů).¹⁰

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

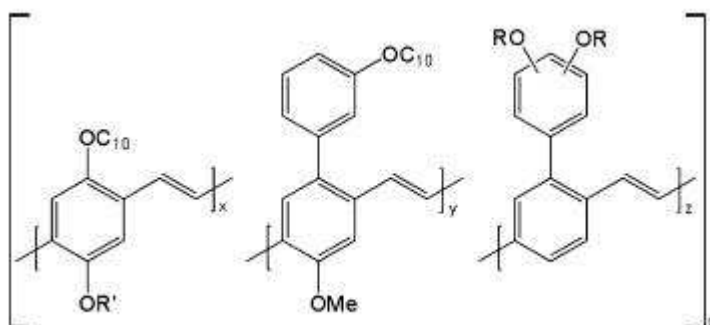
3.1 Cíl práce

Náplní této práce je charakterizace nových perspektivních materiálů s ohledem na jejich potenciální aplikaci v organických solárních článcích. Práce je zaměřena na studium vlastností daných materiálů a na charakterizaci procesu přeměny světelné energie na elektrickou s ohledem na strukturu použitých materiálů. Především s využitím optoelektrických charakterizačních metod. Cílem práce bylo porovnání ITO vrstev na PET podložkách od 3 firem (Cener, Centi - spolupracujících v rámci Dephotex a Sigma-Aldrich) a také příprava solárních článků s klasickou i invertovanou strukturou. Nejprve byly v rámci práce připraveny tenké vrstvy molekulárních materiálů, poté byly charakterizovány i optické vlastnosti těchto vrstev.

3.2 Použité sloučeniny a materiály

3.2.1 Kopolymer funkční vrstvy

"High Tg PPV" (PPV = poly(fenylenvinyl)) je charakterizován svou vysokou teplotou skelného přechodu (138 °C) v porovnání s MDMO-PPV a P3HT. To znamená, že jeho smíchání s PCBM poskytuje široké možnosti pro výzkum tepelné degradace za zvýšených teplotních podmínek. Avšak zatímco P3HT a MDMO-PPV jsou dobře prostudované materiály, "High Tg PPV" příliš dobře známý není. Obr. 7 ukazuje chemickou strukturu z konjugovaného polymeru, který je pro jednoduchost nazýván "High Tg PPV". Materiál je směsný polymer navržený firmou Merck (evidenční číslo: 4.80823.9999).¹¹

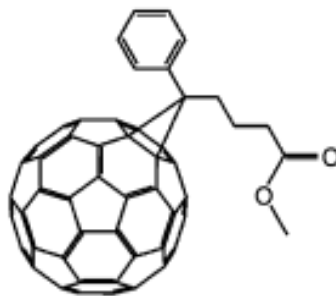


Obr. 7: „High Tg PPV“ – kopolymer navržený firmou Merck s vysokou teplotou skelného přechodu.

3.2.2 Elektronový akceptor

PCBM je derivát fullerenu [6,6]-fenyl-C₆₁-methylester kyseliny máselné (viz Obr. 8). Fullereny jsou známé jako vynikající elektronové akceptory a lze je chemicky modifikovat, aby se staly rozpustnými v organických rozpouštědlech. Takto rozpustné deriváty fullerenu jsou známé jako jedny z nejlepších organických polovodičů n-typu, právě např. PCBM. Ve spojení s elektron donorem, nejčastěji P3HT nebo v našem případě s Tg PPV, tvoří účinné články.

Roztok PCBM byl dodán firmou Sigma Aldrich pod evidenčním číslem 684430-1G s čistotou vyšší než 99 %.



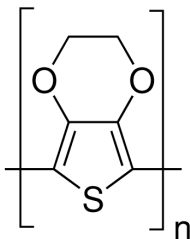
Obr. 8: Strukturní vzorec PCBM.

3.2.3 Vodivý polymer pro klasickou strukturu

Poly(3,4-etylenedioxythiofen) nebo PEDOT (viz Obr. 9) je vodivý polymer vzniklý z 3,4-etylenedioxythiophene nebo EDOT monomerů. Výhody tohoto vodivého průhledného polymeru jsou vysoká stabilita, malý zakázaný pás a nízký redox potenciál. Velká nevýhoda je špatná rozpustnost, kterou lze částečně obejít složením PEDOT:PSS (PSS = poly(styrensulfonyl)).

PEDOT se běžně používá jako antistatická vrstva na fotografických filmech a na průhledné kontakty v displejích. PEDOT je složený ze záporně nabitého polymeru nazvaného PSS⁻ a kladně nabitého polymeru zvaného PEDT⁺. Rozdílné náboje mají na svědomí vodivost tohoto polymeru. Při nízkém napětí je materiál vodivý, ale při vyšším napětí dojde k trvalé změně jeho vlastností a materiál se stane nevodivým, něco na způsob tavné pojistky. Vědci přesně neví, proč se stane nevodivým, když jím projde vysoký proud. Profesor Stephen Forrest z Princetonské University se domnívá, že teplo vygenerované průchodem proudu dá PSS⁻ vrstvě dostatek energie k zachycení kladně nabitých vodíkových iontů, které se rozpustí na povrchu a přemění PSS⁻ vrstvu na neutrální formu PSSH.

PEDOT byl dodán firmou Sigma Aldrich pod evidenčním číslem 560596-100G.



Obr. 9: Strukturní vzorec PEDOT.

3.2.4 Vodič pro invertovanou strukturu

Oxid titaničitý má velice široké použití. V přírodě se vyskytuje ve třech modifikacích rutil, anatase a brookite. Je to chemicky stálá netoxická látka nerozpustná ve vodě. Jednou z nejdůležitějších vlastností TiO₂ je tzv. fotokatalytická mineralizace, při ní TiO₂ za dopadu ultrafialového záření přeměňuje organické molekuly a přetváří je na CO₂ a H₂O. Díky tomu všechny předměty s nanosenou vrstvou TiO₂ jsou samosterilizující a tak například u sanitárních předmětů není nutné využívat chemické prostředky pro úklid. A protože TiO₂ není škodlivý pro lidský organismus a je ošetravzdorný, lze jej tak například použít jako povrch nádobí či kuchyňské linky.

Vlastnosti materiálů na bázi TiO_2 :

- vysoká odolnost vůči všem mechanismům mechanického opotřebení,
- vysoká tvrdost,
- bezproblémové použití až do teploty 540°C ,
- antistatický,
- zvyšuje rozpustnost látek,
- elektricky vodivý,
- zajímavé optické vlastnosti jako je extrémně vysoký rozptyl světla a má lepší index lomu světla než u diamantu ($n = 2,4$).

Nanočástice TiO_2 jsou výborným vodičem nabitých částic (elektronů), to nachází uplatnění v solárních článcích jako vodič a usměrňovač toku elektronů (zvyšuje účinnost) a k řízení toku světla (fotonů), ovlivňuje odraz světla.

TiO_2 je velmi zajímavý materiál, který postupně získává na popularitě i díky možnosti z něj vytvářet různé nanoobjekty (trubice, kulové tvary) vhodné pro moderní elektroniku, optiku i chemii. Aktuálně jsou asi nejvíce zmiňovány nanotrubice TiO_2 v souvislosti s tzv. barvivovými solárními články, které mají v budoucnu úplně cenou i účinností vytlačit křemíkové články.

3.2.5 Transparentní elektroda – Cener

Parametry: povrchový měrný odpor $12 \Omega/\text{sq}$, tloušťka vrstvy 350 nm

„El Centro Nacional de Energías Renovables“ – CENER (Centrum národní obnovitelné energie) je španělská firma se sídlem v Sangüese (provincie Navarra), s dobrou pověstí národní i mezinárodní, fungující od roku 2002. Je to technologické centrum věnované obnovitelným energiím. Jejich cílem je poskytovat podporu na inovační činnost soukromým zákazníkům i institucím za účelem proniknutí obnovitelných energií do energetického systému. Podílí se na projektu Dephotex.^{2 12}

3.2.6 Transparentní elektroda – Sigma-Aldrich

Parametry: povrchový měrný odpor $35 \Omega/\text{sq}$, tloušťka vrstvy $1200 \text{ \AA} = 120 \text{ nm}$. Evidenční číslo 639311-5EA.

Sigma-Aldrich je společnost se sídlem v St. Louis (USA) jejímž mottem je: „Umožnit vědě zlepšit kvalitu života“. Jejich chemikálie a biochemické produkty a vybavení jsou užívané ve vědeckém výzkumu, včetně genového a proteomického výzkumu, biotechnologii, farmaceutickém vývoji, jako klíčové složky ve farmacii, diagnostice a další vyspělé technologické průmyslové výrobě. Jejich cílem je být důvěryhodným prvotřídním celosvětovým partnerem pro jejich zákazníky. Sigma-Aldrich operuje v 38 zemích a má 7 700 zaměstnanců poskytujících celosvětově znamenitou službu.¹³

3.2.7 Transparentní elektroda – Centi

Parametry: povrchový měrný odpor $17 \Omega/\text{sq}$, tloušťka vrstvy 300 nm

The Centre for nanotechnology and Smart Materials – CENTI (centrum pro nanotechnologie a chytré materiály) je soukromý neziskový institut se sídlem v Portugalsku založený CITEVE (technologickým centrem pro textilie a oděvní průmysly), univerzitou Minho, univerzitou Porto, univerzitou Aveiro a CTIC (technologické centrum pro kožedělný průmysl) a to v květnu 2006. Centi je zaměřen na přispívání do specifických oblastí charakterizovaných povrchovým inženýrstvím, zabývají se vývojem nekonvenčních vláken,

nanomateriálů, chytrých materiálů a simulace jejich použití a testování produktů. Centi spolupracuje s dalšími asi 40 univerzitami a technologickými centry. Podílí se na projektu Dephotex.^{2 14}

Firma Centi dodala vzorek s ITO vrstvou, která byla na první pohled nehomogenní jak je vidět na *Foto. 1*. Na „hnědé“ straně byl naměřen odpor cca 7 k Ω a na „zelené“ cca 3 k Ω . Pro přípravu fotovoltaických článků byly proto použity 2 vzorky, a to z každé strany jeden – s hnědou a zelenou ITO vrstvou.

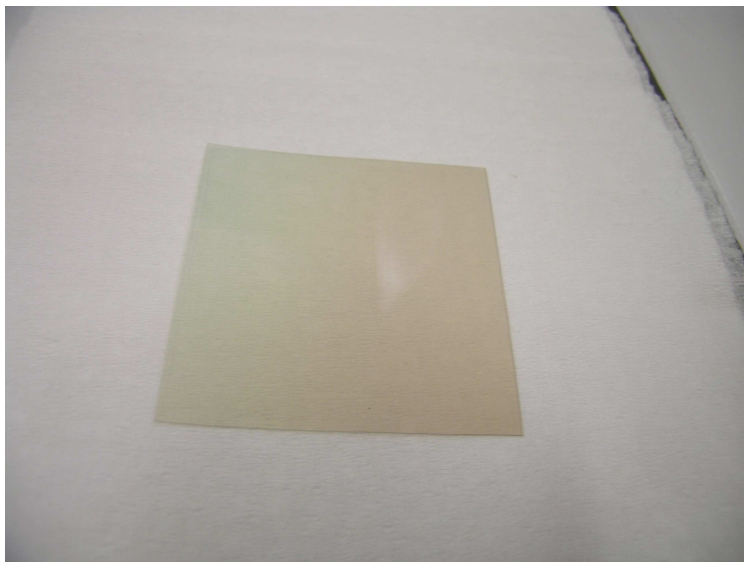
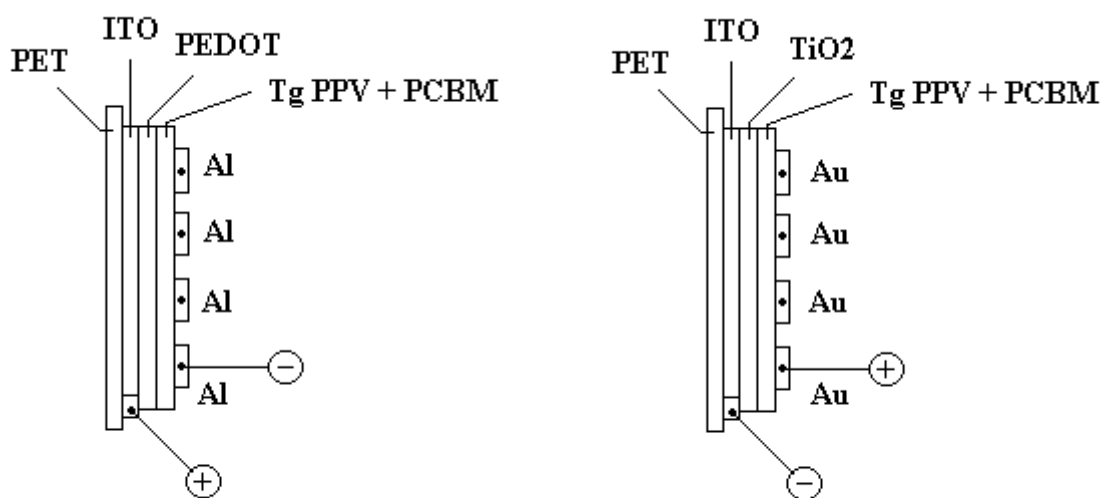


Foto. 1: Fotografie nehomogenní ITO vrstvy od Centi

3.3 Příprava fotovoltaického článku

Byly připravovány 2 typy fotovoltaických článků se strukturou znázorněnou na *Obr. 10*. níže popsaným způsobem na PET podložkách s ITO vrstvou od různých firem. Příprava článků je shrnuta v *Tab. 1*.



Obr. 10: Schematicky znázorněné uspořádání článků, vpravo s invertovanou strukturou.

Tab. 1: Shrnutí přípravy fotovoltaických článků

Struktura článku	Vrstvy	Dodavatel sloučeniny (materiálu)		Způsob nanášení	Elektrody
Klasická	ITO/PET	Cener		-	Al
		Sigma Aldrich			
		Centi			
	PEDOT	Sigma Aldrich		rotační lití	
	Tg PPV:PCBM (1:4)	Merck	Sigma Aldrich	rotační lití	
Invertovaná	ITO/PET	Cener		-	Au
		Sigma Aldrich			
		Centi			
	TiO2	URH		tisk	
	Tg PPV:PCBM (1:4)	Merck	Sigma Aldrich	rotační lití	

3.3.1 Transparentní elektroda – PET podložka s ITO vrstvou

PET podložka neboli polyetylen tereftalát je novější materiál pro přípravu fotovoltaických článků než jsou skleněné podložky. Má lepší vlastnosti (ohebnost, lepší propustnost světla) a tím pak také širší praktické využití. Nevýhoda PETu je však nižší tepelná odolnost. Parametr pro PET folie je nepropustnost, je 5 x vyšší než u potravinářských folií a to 10^{-5} g/m vodíku/den.

Materiál nazývaný zkráceně ITO je směsný oxid india a cínu $\text{In}_2\text{O}_3.\text{SnO}_2$. V tenké vrstvě je průhledný, v širší nažloutlý až šedý. Díky vodivosti a optickým vlastnostem si získal důležité místo v organické fotovoltice.

Pro přípravu fotovoltaického článku byly použity PET podložky s rozměry 1,5 x 2,5 cm s již nanesenou ITO vrstvou po celém povrchu. Okrajové části ITO vrstvy bylo nutné odstranit. Místa, kde měla ITO vrstva zůstat, byla zalepena izolepou (tzn. po délce přes s střed izolepou širokou asi 0,9 cm) a takto byla celá podložka ponořena do roztoku konc. HCl (1:1) a byl přidán práškový zinek. Okamžitě začala probíhat bouřlivá exotermní reakce, při které vznikala chlorid zinečnatý a elementární vodík, který odleptal nezakrytou ITO vrstvu. Po chvíli byla reakce přerušena mnohonásobným zředěním reakční směsi vodou.

Odleptané podložky byly vyjmuty z roztoku, omyty a osušeny. Po odstranění izolepy byl povrch značně znečištěný a bylo nutné jej důkladně omýt v několika fázích následujícím postupem:

- odmaštění v tenzidu STAR 50 s použitím palců pod tekoucí vodou, dále 15 minut na třepačce;
- opláchnutí destilovanou vodou, po půl hodině stání opět půl hodiny na třepačce;
- vložení v kádince s acetonem na 3 minuty do ultrazvuku, potom 5 minut stát;
- namočení do chloroformu na 10 minut;
- uložení do Petriho misky ITO stranou nahoru kvůli oschnutí.

Maximálně 4 hodiny před nanášením dalších vrstev je nutné podložky oplazmovat. Těsně před plazmováním byly podložky omyty izopropylalkoholem.

3.3.2 Metoda rotačního lití

Pro nanášení tenkých vrstev (konkrétně PEDOTu a směsi Tg PPV + PCBM) byla kvůli dosažení homogenní vrstvy použita metoda rotačního lití. Podložka pro nanášení vrstvy se

upevňuje pomocí vakua na čistý rotační kotouč. Avšak v případě PET podložky, aby nedošlo k poškození vzorku v místě, kde působí vakuum, bylo upevnění provedeno jinak. A to tak, že pomocí vakua bylo připevněno na rotační kotouč sklíčko stejného rozměru a po navlhčení vodou byla teprve přiložena PET podložka. Po nastavení otáček a nanesení určitého množství roztoku mikropipetou byl přístroj ihned spuštěn. Proces rotačního nanášení ovlivňuje viskozita roztoku, úhlová rychlost a doba rotace kotouče.

3.3.3 Vrstva PEDOT

Vrstva se z roztoku tvořila 2 x 60 s při 3000 otáčkách za minutu (dvakrát kvůli úplnému odpaření rozpouštědla). Na kratších stranách podložky byla tato vrstva pomocí pinzet, buničiny a vody setřena po cca 1 mm od okraje. Takto připravená vrstva byla vypíkána při 35°C po dobu 25 minut.

3.3.4 Vrstva TiO₂

Existují 2 způsoby nanášení: solgelový proces a tisknutí.

3.3.4.1 Solgelový proces

Solgelový proces slouží převážně pro přípravu skel a keramických materiálů. Jde v podstatě o transformaci kapalného systému (koloidní sol) na pevnou fázi (gel). Jiné substráty jsou přijatelné jen tehdy, jsou-li schopny odolat potřebné vytvrzovací teplotě, což je asi 500°C. Může být vytvořena tloušťka filmu až do 1 μm, hlavní jsou správně definované tloušťky v rozsahu vlnové délky viditelného světla.

Komplikovaná chemická reakce je založena na kovových sloučeninách v alkoholovém roztoku, ve kterém mohou ochotně hydrolyzovat. Oxidy se tvoří polykondenzací při asi 500°C.¹⁵

Tento proces je kvůli vysoké teplotě vytvrzování pro PET naprosto nevhodný.

3.3.4.2 Tisk

Vynálezcem námi použitého 7C solu je Cernigoj URH, 5270 Ajdovscina, SI (Slovinsko); Lavrencic Stangar Urska, 1000 Ljubljana, SI (Slovinsko). Syntéza proběhla v Laboratory for Environmental Research, University of Nova Gorica. Jde o suspenzi koloidních rozměrů, která obsahuje krystalické nanočástice TiO₂ (cca 20 nm) v anatasové formě s přídavkem amorfního SiO₂, který je přidán z toho důvodu, že pohltí vzdušnou vlhkost, zkondenzuje a „přilepí“ anatas k podložce a tak není nutné vytvrzovat při tak vysokých teplotách. Suspenze byla připravena podle tohoto obecného postupu:

- Základní TiO₂ sol: TTIP (mezi 10 a 30 ml) je rozpuštěné v absolutním etanolu (pár ml). Samostatně je smíchaná anorganická kyselina (jako HNO₃, HCl, HClO₄, H₂SO₄; mezi 0,5 a 3 m) s vodou (90 ml). Tento roztok je přidán po kapkách za míchání k roztoku TTIP. Exotermní reakcí neřízených hydrolýz a kondenzace TTIP se uskutečňuje za vydatného srážení bílého hydratovaného beztvareho TiO₂. Tato získaná směs držena pod refluxem 48 hodin způsobí krystalizaci a disagregaci TiO₂. Po ukončení ohřívání je získán stálý sol.
- Základní SiO₂ sol připravený odděleně: Ke směsi TEOS (mezi 0,5 a 3 ml) a koloidní SiO₂ Levasil 200/30% (mezi 1 a 3 ml) je přidáno za míchání HCl (32 %). Po 10minutovém míchání je za teploty okolí přidán 1-propylalkohol

(mezi 1 a 10 ml) a míchání je udržováno po 24 hodiny, za účelem dosažení finálních hydrolyz TEOS.

- Pak 7C sol je získán smícháním jednotlivých složek:
 - základní TiO_2 sol,
 - základní SiO_2 sol,
 - voda,
 - 1-propylalkohol,
 - 2-propoxyethanol.

Molární poměr Ti:Si v solu 7C je 1:3,7 a TiO_2 koncentrace je 3,3 g/l.

Tato suspenze byla nalita do kartridge od inkoustu a na PET podložky byla tisknuta na tiskárně EPSON R220 pomocí funkce tisku na CD. Poté byla zasušována 30 minut při 100°C .

3.3.5 Vrstva Tg PPV:PCBM (1:4)

Roztok měl být připraven v poměru 1:4. Navážena byla tato množství: 6,4 mg Tg PPV a 25,1 mg PCBM. PCBM byl po rozpuštění v 0,8 ml chlorbenzenu vložen na půl hodiny do ultrazvuku a pak do třepačky na 5 hodin. Tímto roztokem byl poté zalit polymer Tg PPV a doplněn 0,2 ml chlorbenzenu, který byl použit i na vymytí. Důležité je úplné rozpuštění obou složek, proto byl roztok vložen do třepačky na 2 dny.

Vrstva se z roztoku tvořila 1 x 60 s při 1000 otáčkách za minutu. Na kratších stranách podložky byla tato vrstva pomocí pinzet, buničiny a chloroformu opět setřena po cca 1 mm od okraje. Takto připravená vrstva byla vypíkána při 40°C po dobu 1 hodiny.

3.3.6 Elektrody

Po nanesení všech vrstev se nanášejí hliníkové elektrody (pro invertní strukturu elektrody zlaté) pomocí vakuového napaření, které se provádí přes masku při tlaku přibližně 10^{-3} Pa. Výsledná vrstva je cca 100 nm silná a je poměrně citlivá na mechanické poškození.

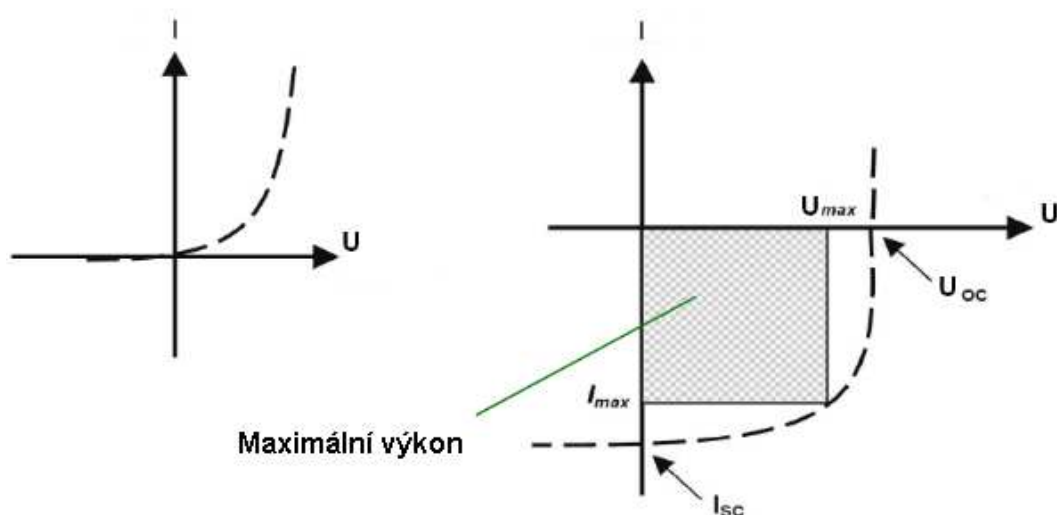
3.3.7 Kontakty

Připravují se z měděných drátků nastříhaných na asi 10 cm délku. Po opálení izolace z obou stran (cca 1 cm) nad lihovým kahanem je nutné je čistit. V kádince byly zality roztokem konc. HCl (1:1) a po 10 minutách v ultrazvuku byly propláchnuty vodou a opět vloženy do ultrazvuku, tentokrát na 5 minut. Na elektrody se kontaktují prostřednictvím stříbrné pasty.

3.4 Volt – ampérová charakteristika

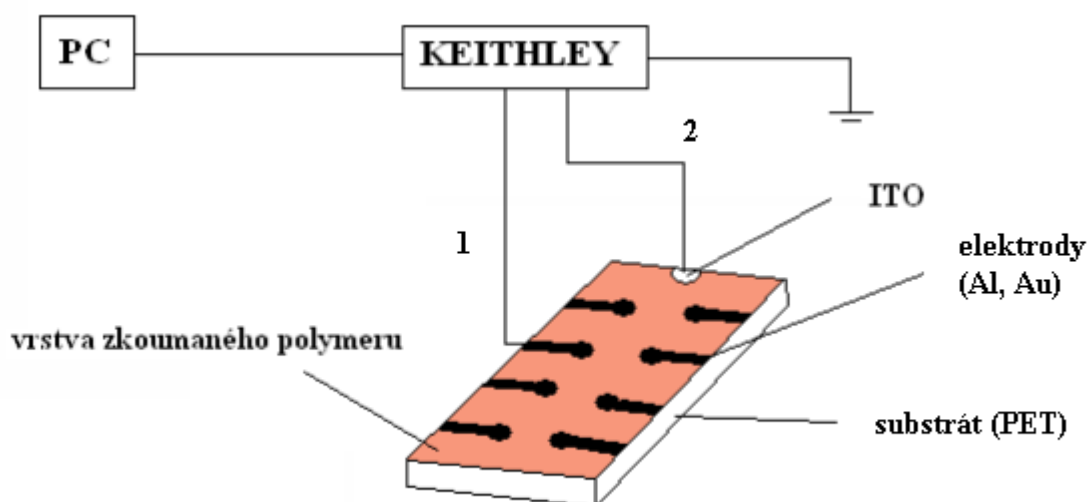
Vykreslení V-A charakteristiky článku neosvětleného a pod osvětlením dovoluje vyhodnocení většiny z fotoelektrických technických parametrů článku, stejně jako jeho elektrické chování.

Když na článek přikládáme napětí bez přítomnosti záření, generuje proud a křivka má ideálně tvar znázorněný na *Obr. 11* (vlevo). Pokud by křivka stoupala lineárně, jde o uplatnění Ohmova zákona a takový článek považujeme za nefunkční. Pokud je článek osvětlen, vzniká navíc fotogenerovaný proud, který posune V – A charakteristiku do IV. kvadrantu jak je vidět na *Obr. 11* (vpravo). Ve čtvrtém kvadrantu článek dodává výkon do vnějšího obvodu – je funkční.



Obr. 11: V-A charakteristiky ideálního solárního článku za tmy (vlevo) a za světla (vpravo).

K automatizovanému odečítání hodnot byl použit přístroj KEITHLEY, 6487 PICCOAMMETER/ VOLTAGE SOURCE a PC se zabudovanou kartou s rozhraním IEEE. Přístroj KEITHLEY při měření supluje činnost programovatelného zdroje napětí a zároveň odečítá proud procházející mezi elektrodami 1 a 2 (viz Obr. 12). Odeslaná data z multimetru zpracovává virtuální měřící pracoviště vytvořené v programu LabView. Vzorek byl minimálně půl hodiny před měřením a při vlastním měření umístěn v kryostatu ve vakuu (cca $1,6 \cdot 10^{-3}$ mBar), aby se zamezilo působení vzdušných plynů na vrstvu polymeru.



Obr. 12: Schéma zapojení vzorku do obvodu

3.5 Optická měření

Metodou UV – VIS spektroskopie byly proměřeny 4 vzorky ITO vrstvy, a to od Cener, Sigma-Aldrich a Centi (zelená a hnědá). A dále byly pro měření připraveny na sklíčka metodou rotačního lití tenké vrstvy: Tg PPV, Tg PPV:PCBM (1:4), Tg PPV:PCBM (1:4)/PEDOT, Tg PPV:PCBM (1:4)/TiO₂.

Fluorescence byla proměřena u tenkých vrstev: Tg PPV, Tg PPV:PCBM (1:4), Tg PPV:PCBM (1:4)/PEDOT a Tg PPV:PCBM (1:4)/TiO₂.

3.5.1 UV – VIS spektroskopie

Principem této optické metody je měření absorpce záření v ultrafialové a viditelné oblasti spektra. Dochází k excitaci valenčních elektronů, takže se v molekule uskutečňují přechody mezi jednotlivými energetickými hladinami. Absorpce záření A je přímo úměrná koncentraci absorbující látky c , tloušťce její vrstvy l a molárnímu absorpčnímu koeficientu ε , což popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon. \quad (7)$$

Pro měření byl využit jednopaprskový spektrometr Cary 50 od firmy Varian. Spektrometr se skládá ze zdroje záření (wolframová nebo halogenová žárovka pro VIS a deuteriová výbojka pro UV část spektra), z mřížky pro izolaci pásma energie a detektoru, který měří energii záření propuštěného vzorkem – transmitanci T . Mezi mřížkou a detektorem je umístěn měřený vzorek.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad (8)$$

kde Φ je prošlý zářivý tok a Φ_0 je dopadající zářivý tok. Absorbanci lze vypočítat z transmittance nebo přímo z prošlého a dopadajícího zářivého toku pomocí vztahů:

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi}{\Phi_0}. \quad (9)$$

3.5.2 Fotoluminiscence

Elektronový excitovaný stav se vytvoří, když molekula absorbuje foton s energií minimálně rovnou rozdílu energií mezi základním elektronovým stavem (obvykle S_0) a nejnižším singletovým excitovaným stavem (S_1). Často lze takový proces popsat přechodem elektronu z HOMO do LUMO.

Fotoluminiscence zahrnuje zářivé přechody zpět do základního stavu, fosforescenci a fluorescenci. Vykazují je především molekuly s konjugovaným systémem dvojných vazeb.

K měření byl použit jednopaprskový spektrofluorimetr AMINCO Bowman Series 2 od firmy Hemo Spectronic. Při měření je paprsek zdroje rozdělen na dva, z jednoho paprsku je vymezena vhodná vlnová délka emisním monochromátorem. Excitační paprsek vstupuje do vzorku, kde excituje elektrony a tím vyvolá fluorescenční emisi. Emisní paprsek poté prochází excitačním monochromátorem a zde se izoluje vlnová délka pro měření. Signál obou paprsků je vyhodnocen ve fotonásobiči. Vzorky byly charakterizovány emisním spektrem, což je závislost intenzity emise na vlnové délce.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

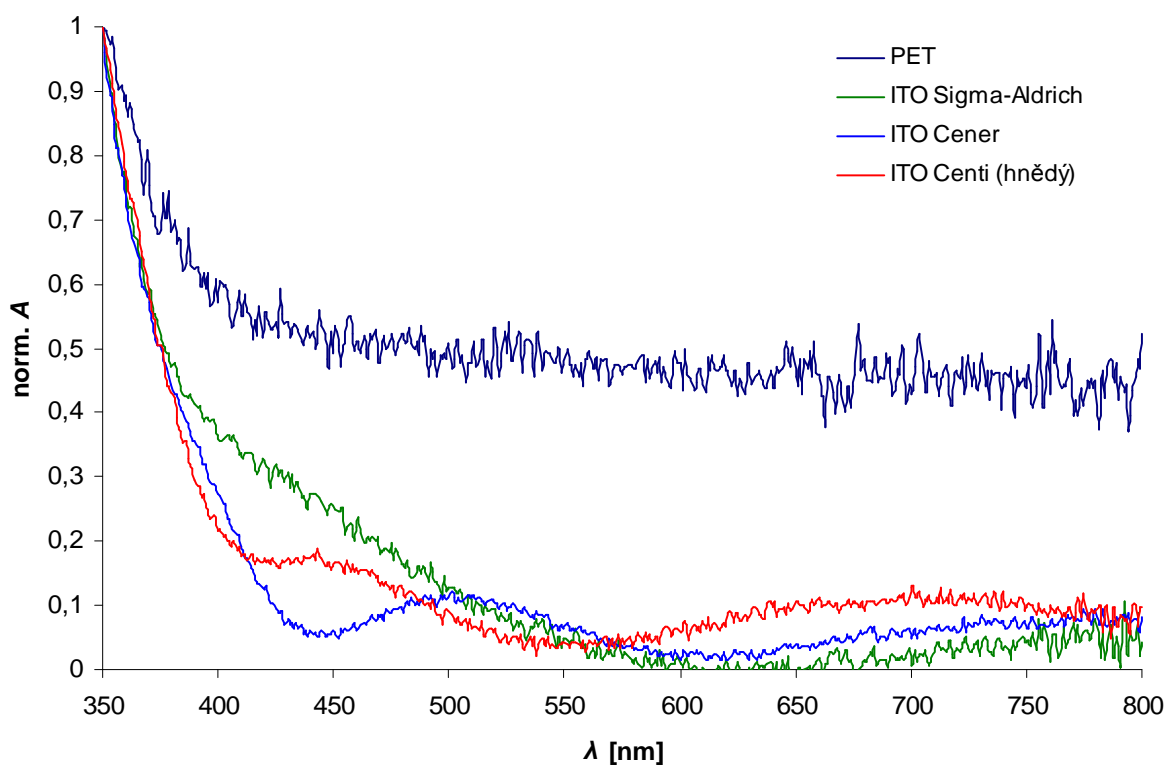
4.1 Optická měření

4.1.1 Absorbance

Všechny měřené materiály (kromě samotné vrstvy Tg PPV) velice absorbují v UV oblasti spektra, avšak pro nás důležitá a prediktivní je oblast světla viditelného. Pro solární články je vhodná co nejmenší absorpce záření v této oblasti, aby docházelo k maximální přeměně světla na elektrickou energii.

4.1.1.1 Transparentní elektrody

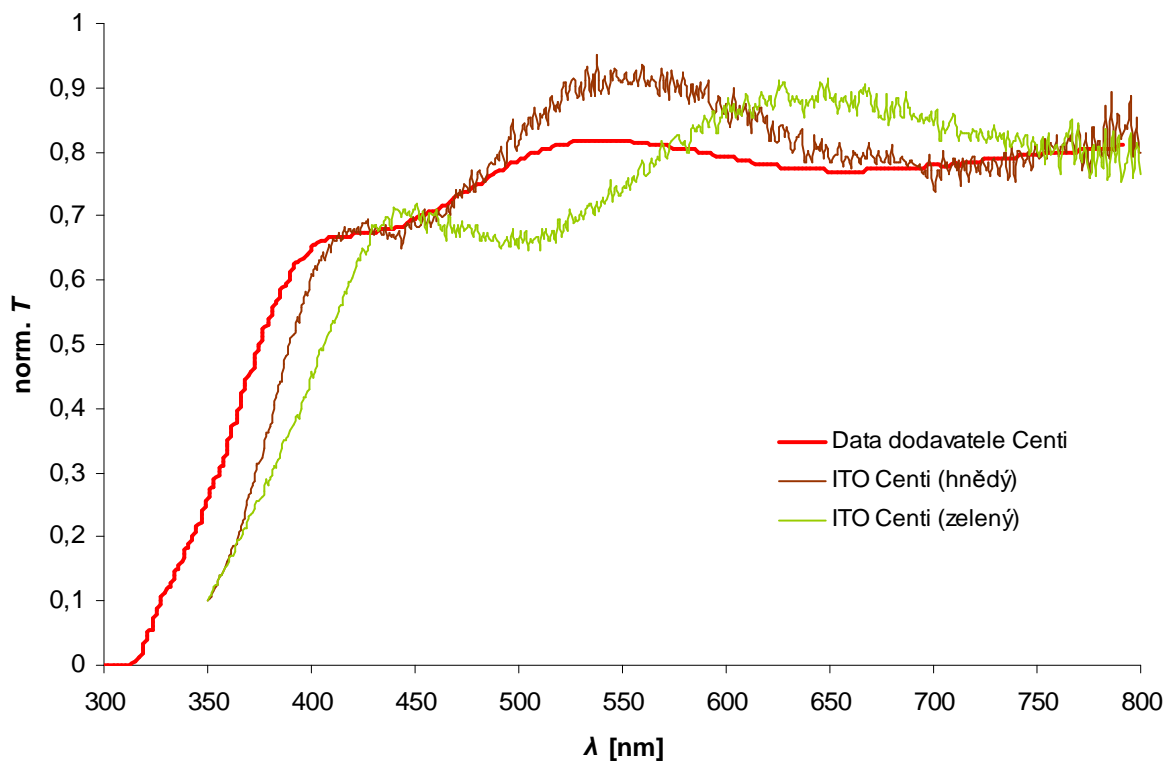
Z porovnání absorpčních spekter ITO vrstev (viz *Graf 1*) můžeme soudit, že nejvhodnějším materiálem pro solární články je transparentní elektroda Cener, následovaná transparentní elektrodou Centi a na posledním místě transparentní elektroda Sigma-Aldrich. Tímto se nám potvrdilo i porovnání z hlediska povrchových měrných odporů zadaných dodavatelem a to v řadě: Cener $12 \Omega/\text{sq}$ > Centi $17 \Omega/\text{sq}$ > Sigma-Aldrich $35 \Omega/\text{sq}$.



Graf 1: Porovnání absorpčních spekter ITO vrstev od různých firem a absorpční spektrum samotného PETu.

4.1.1.2 Transparentní elektroda – Centi

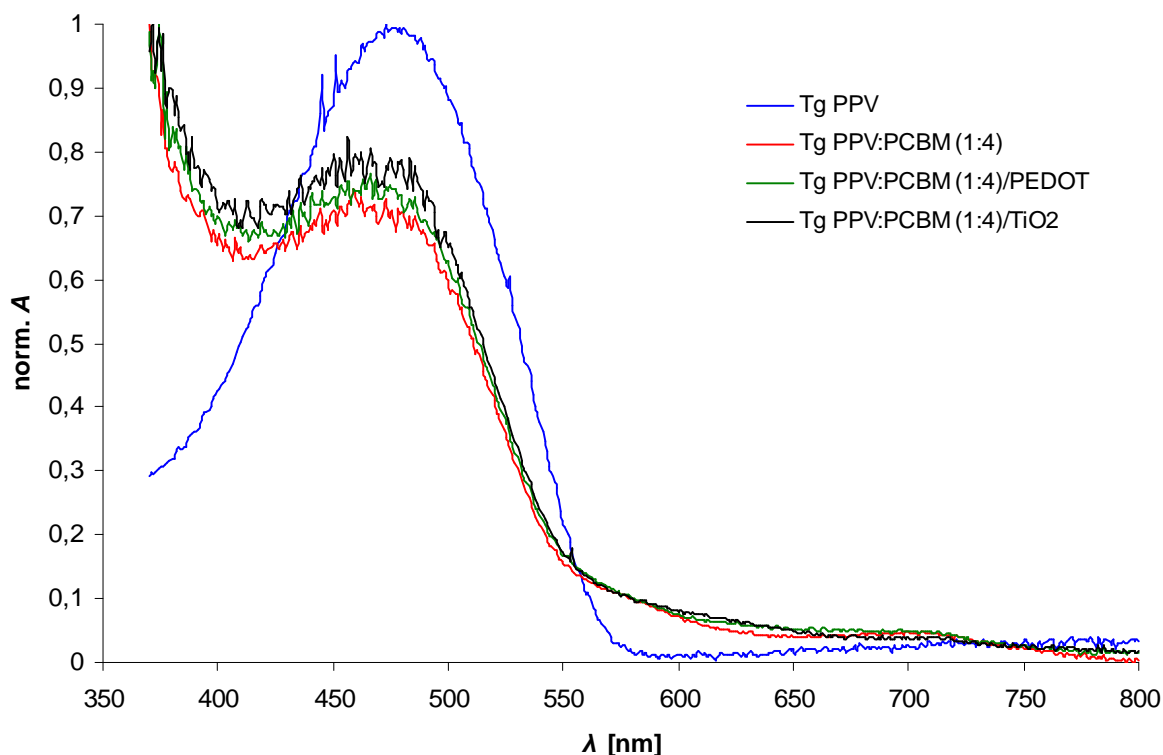
Porovnáním transmisních spekter různě barevných částí ITO vrstvy s daty od dodavatele lze usoudit, že ta část, která je dodavatelem charakterizována, je část hnědá (viz Graf 2).



Graf 2: Porovnání transmisních spekter zelené a hnědé části ITO vrstvy v porovnání s daty poskytnutými firmou Centi.

4.1.1.3 Tenké vrstvy

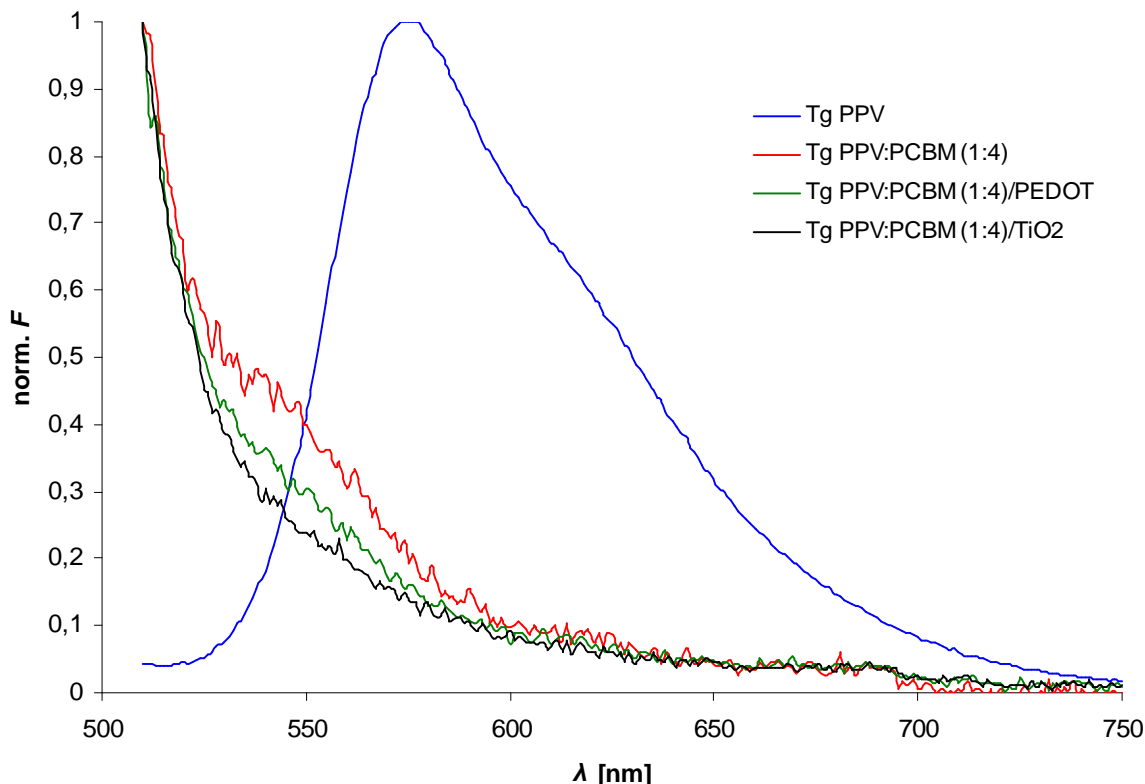
Porovnáním absorpčních spekter tenkých vrstev (viz *Graf 3*) vidíme, že v důsledku má přídavek PCBM k Tg PPV účinek snížení absorbance. A to nepřímo takovýmto způsobem: přidavkem PCBM se sníží viskozita roztoku, tím metodou rotačního lití vznikne tenčí vrstva a ta má nižší absorpci. To je i jeden z důvodů použití této směsi. Dalším důvodem je, že dochází také ke zhášení fluorescence a také proto, že je maximalizována plocha pro p-n přechod.



Graf 3: Porovnání absorpčních spekter tenkých vrstev.

4.1.2 Fluorescence

Byla proměřena emisní spektra připravených tenkých vrstev při excitaci 460 nm, napětí detektoru 675 nm a šterbině 4 nm. Data jsou vynesena v *Graf 4*. Můžeme vidět, že ve vrstvě samotného Tg PPV dochází ke značné fluorescence. Ke zhášení fluorescence v Tg PPV dochází přidávkou PCBM. Ten představuje akceptor, na nějž excitované elektrony přechází, tudíž k fluorescenční emisi nedochází.



Graf 4: Emisní spektra tenkých vrstev při excitaci 460 nm, napětí detektoru 675 nm a šterbině 4 nm.

4.2 Volt – ampérová charakteristika

Příprava solárního článku je poměrně složitý proces. Důvodem jeho nefunkčnosti může být velká spousta faktorů. Nejpodstatnější problémy se týkají elektrod. Pokud jsou Al (příp. Au) elektrody napařeny na nečistý povrch (různé prachové částice), dojde na elektrodě přiložením napětí k velmi velkému odporu a následně k proražení této tenké elektrody. Problém druhé elektrody – ITO vrstva – je vznik prasklin (viz *Foto. 2*). Pokud je ITO prasklé přes celou šířku vrstvy, elektroda nemůže vést proud. Na druhou stranu malé a drobné prasklinky ještě nutně nemusí znamenat nefunkčnost článku.

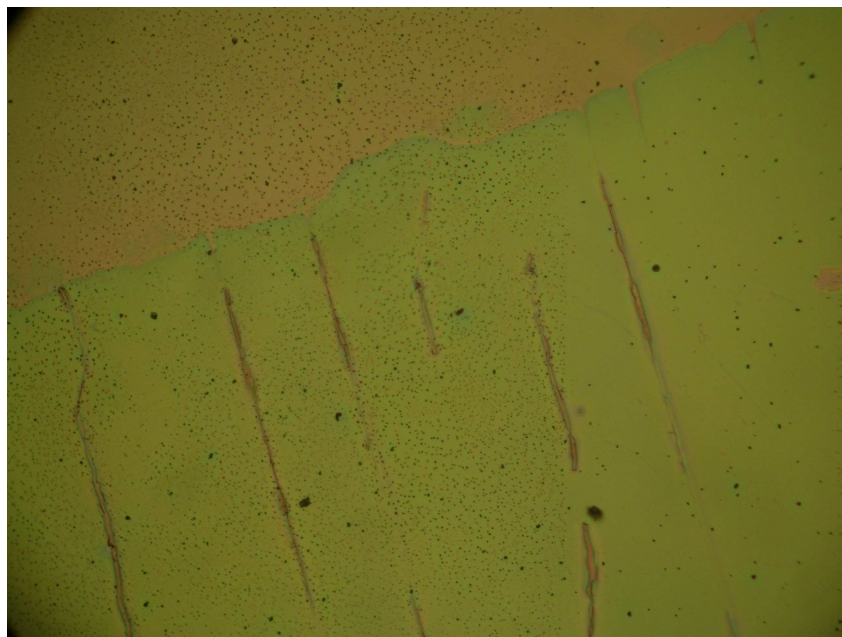
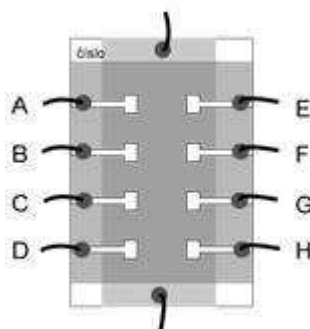


Foto. 2: Mikrofotografie poprskané ITO vrstvy s procházejícím polarizačním světlem a s přísvitem shora, expoziční čas 1/60 s.

Pro lepší orientaci ve výsledcích jsou měřené elektrody značeny tak, jak je znázorněno na Obr. 13. V Tab. 2 jsou pro zajímavost uvedeny směrnice proudu za tmy a za světla.



Obr. 13: Orientační popis elektrod na článku

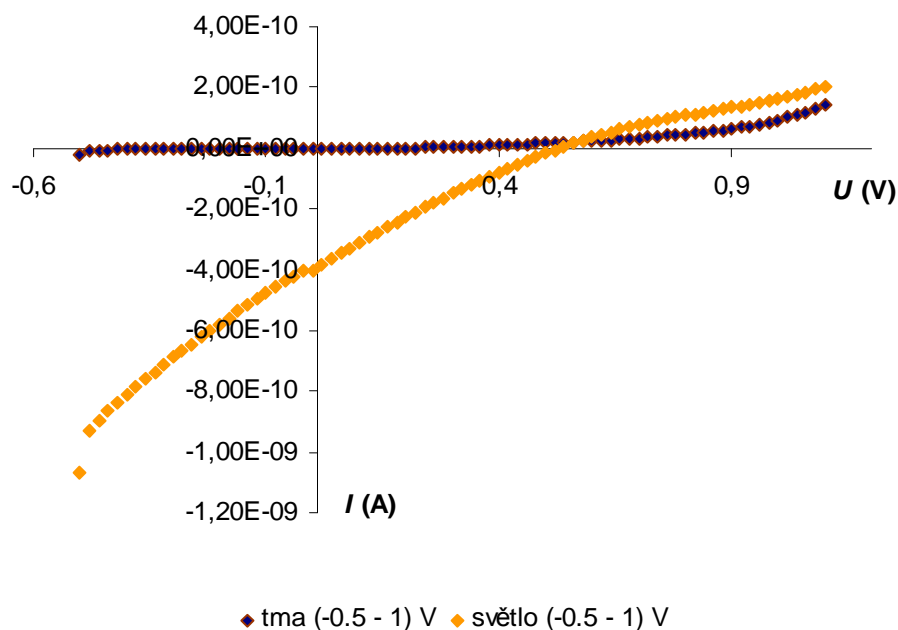
Tab. 2: Porovnání směrnic proudu za tmy a za světla

Struktura	Podložka	Měřená elektroda	Směrnice proudu za tmy	Směrnice proudu za světla
Klasická	ITO/ PET - Cener	b	$y = 3 \cdot 10^{-9}x - 1 \cdot 10^{-10}$	$y = 2 \cdot 10^{-9}x + 8 \cdot 10^{-11}$
		e	$y = 3 \cdot 10^{-9}x - 2 \cdot 10^{-10}$	$y = 2 \cdot 10^{-9}x + 9 \cdot 10^{-11}$
	ITO/ PET - Sigma Aldrich	b	$y = 4 \cdot 10^{-9}x + 4 \cdot 10^{-10}$	$y = 2 \cdot 10^{-9}x + 7 \cdot 10^{-10}$
		d	$y = 4 \cdot 10^{-9}x + 4 \cdot 10^{-10}$	$y = 3 \cdot 10^{-9}x + 3 \cdot 10^{-10}$
Invertovaná	ITO/ PET - Cener	c	$y = 9 \cdot 10^{-8}x + 1 \cdot 10^{-7}$	$y = 8 \cdot 10^{-6}x + 2 \cdot 10^{-6}$
		d	$y = 9 \cdot 10^{-8}x + 1 \cdot 10^{-7}$	$y = 9 \cdot 10^{-6}x + 2 \cdot 10^{-6}$
	ITO/ PET - Sigma Aldrich	c	$y = 1 \cdot 10^{-8}x + 1 \cdot 10^{-8}$	$y = 4 \cdot 10^{-6}x + 2 \cdot 10^{-7}$
		f	$y = 3 \cdot 10^{-8}x + 3 \cdot 10^{-8}$	$y = 7 \cdot 10^{-6}x + 2 \cdot 10^{-7}$
	ITO/ PET - Centi (hnědá)	g	$y = 3 \cdot 10^{-7}x + 1 \cdot 10^{-7}$	$y = 2 \cdot 10^{-6}x + 2 \cdot 10^{-7}$
	ITO/ PET - Centi (zelená)	c	$y = 3 \cdot 10^{-7}x + 1 \cdot 10^{-7}$	$y = 1 \cdot 10^{-6}x + 4 \cdot 10^{-7}$
		d	$y = 2 \cdot 10^{-7}x + 1 \cdot 10^{-7}$	$y = 1 \cdot 10^{-6}x + 3 \cdot 10^{-7}$

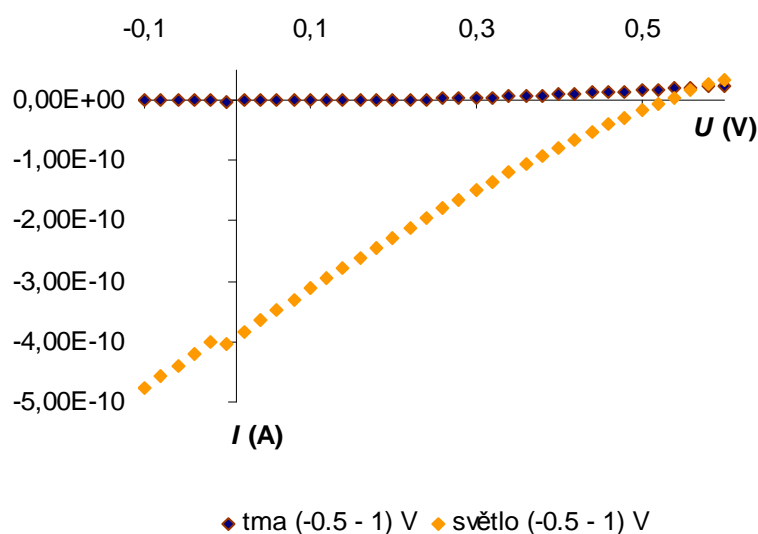
4.2.1 Klasická struktura

4.2.1.1 Na transparentní elektrodě – Cener

Solární články klasické struktury byly připraveny podle postupu popsaneho v kapitole 3.3 na transparentní elektrodě od Cener a byly na nich proměřovány V-A charakteristiky za tmy a za světla. Jako příklad je v *Graf 5* znázorněna V-A charakteristika pro elektrodu b (dle žluté křivky je vidět, že článek fotogeneruje proud) a v *Graf 6* detail IV. kvadrantu charakteristiky, podle nějž byla následně počítána účinnost. Stanovený proud nakrátko pro tuto elektrodu je $-4,03 \cdot 10^{-10}$ A a napětí naprázdno je 0,54 V. Zjištěná účinnost byla 3,18 %.



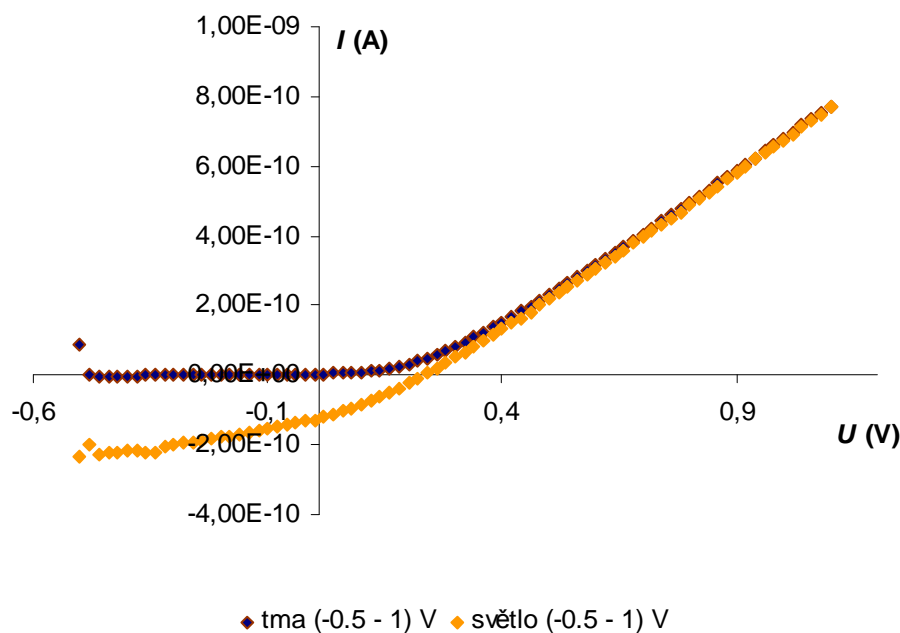
Graf 5: Volt ampérová charakteristika solárního článku klasické struktury na transparentní elektrodě od Cener za tmy a za světla (xenonová výbojka 1,2 mW/cm²). Elektroda b.



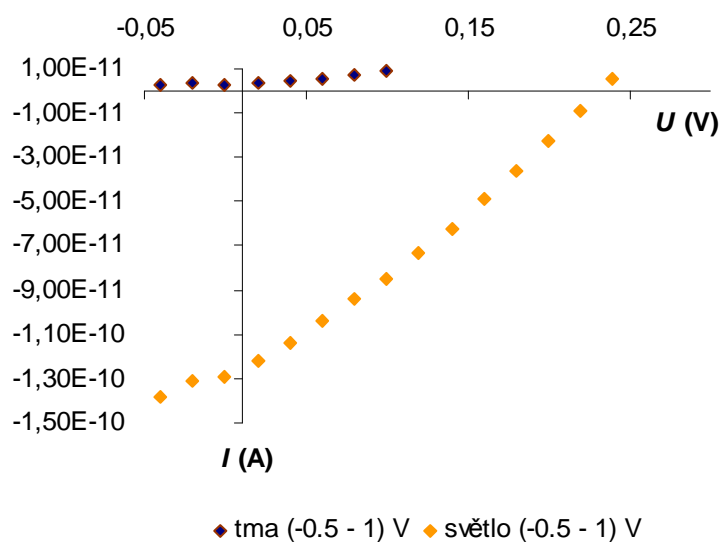
Graf 6: Detail IV. kvadrantu. Zjištěná účinnost: 3,18 %.

4.2.1.2 Na transparentní elektrodě – Sigma-Aldrich

Solární články klasické struktury byly připraveny podle postupu popsaného v kapitole 3.3 na transparentní elektrodě od Sigma-Aldrich a byly na nich proměřovány V-A charakteristiky za tmy a za světla. Jako příklad je v *Graf 7* znázorněna V-A charakteristika pro elektrodu b (dle žluté křivky je vidět, že článek fotogeneruje proud) a v *Graf 8* detail IV. kvadrantu charakteristiky, podle nějž byla následně počítána účinnost. Stanovený proud nakrátko pro tuto elektrodu je $-1,30 \cdot 10^{-10}$ A a napětí naprázdno je 0,24 V. Zjištěná účinnost byla 1,86 %.



Graf 7: Volt ampérová charakteristika solárního článku klasické struktury na transparentní elektrodě od Sigma-Aldrich za tmy a za světla (xenonová výbojka 1,2 mW/cm²). Elektroda b.



Graf 8: Detail IV. kvadrantu. Zjištěná účinnost: 1,86 %.

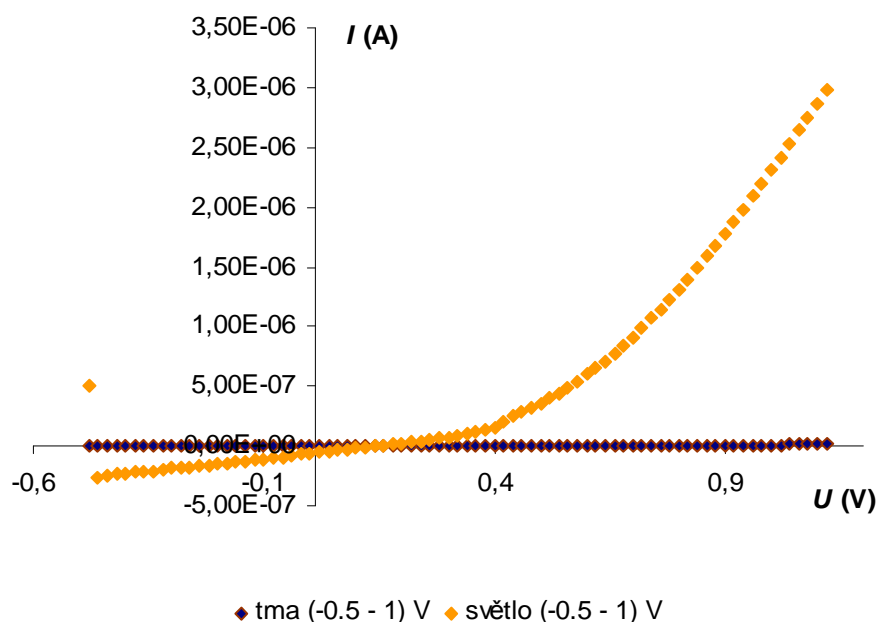
4.2.1.3 Na transparentní elektrodě – Centi

Na připravených vzorcích se bohužel nepodařilo nic naměřit. Příkládáním i nepříliš velkých napětí při měření docházelo k prorážení Al elektrod. Způsobit to pravděpodobně mohl nečistý povrch, na který byly elektrody napařovány. Z časových důvodů už další články připravovány nebyly.

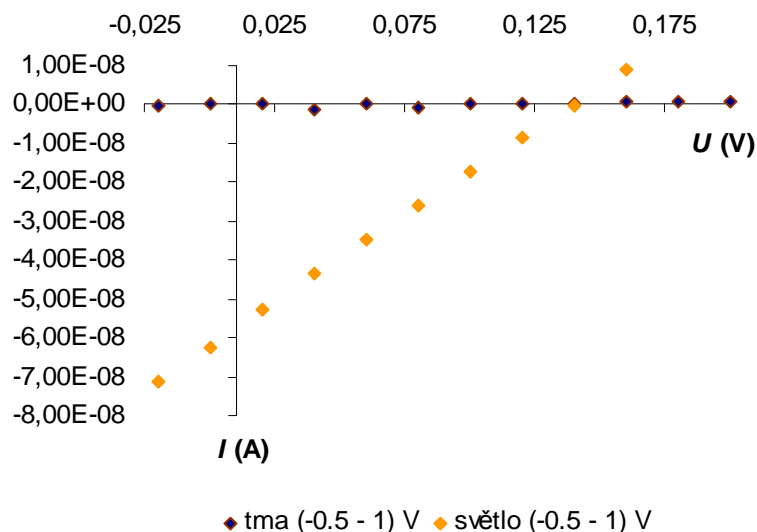
4.2.2 Invertovaná struktura

4.2.2.1 Na transparentní elektrodě – Cener

Solární články invertované struktury byly připraveny podle postupu popsaného v kapitole 3.3 na transparentní elektrodě od Cener a byly na nich proměřovány V-A charakteristiky za tmy a za světla. Jako příklad je v *Graf 9* znázorněna V-A charakteristika pro elektrodu c (dle žluté křivky je vidět, že článek fotogeneruje proud) a v *Graf 10* detail IV. kvadrantu charakteristiky, podle něž byla následně počítána účinnost. Stanovený proud nakrátko pro tuto elektrodu je $-6,24 \cdot 10^{-8}$ A a napětí naprázdno je 0,14 V. Zjištěná účinnost byla 0,91 %.



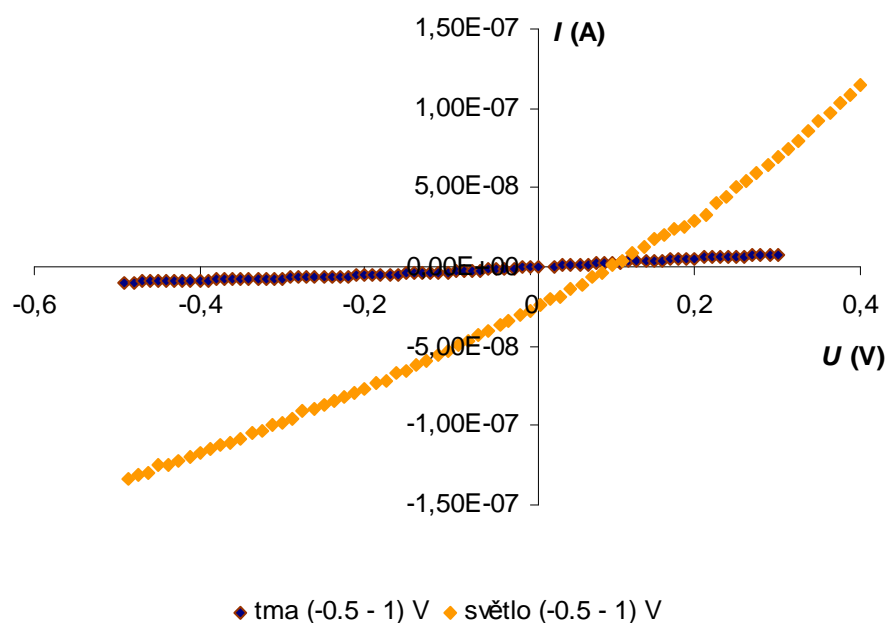
Graf 9: Volt ampérová charakteristika solárního článku invertované struktury na transparentní elektrodě od Cener za tmy a za světla (xenonová výbojka 1,2 mW/cm²). Elektroda c.



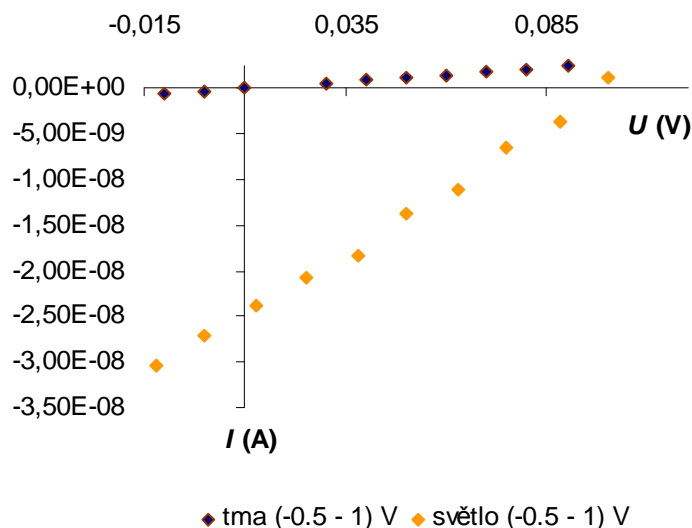
Graf 10: Detail IV. kvadrantu. Zjištěná účinnost: 0,91 %.

4.2.2.2 Na transparentní elektrodě – Sigma-Aldrich

Solární články invertované struktury byly připraveny podle postupu popsaného v kapitole 3.3 na transparentní elektrodě od Sigma-Aldrich a byly na nich proměřovány V-A charakteristiky za tmy a za světla. Jako příklad je v *Graf 11* znázorněna V-A charakteristika pro elektrodu c (dle žluté křivky je vidět, že článek fotogeneruje proud) a v *Graf 12* detail IV. kvadrantu charakteristiky, podle nějž byla následně počítána účinnost. Stanovený proud nakrátko pro tuto elektrodu je $-2,72 \cdot 10^{-8}$ A a napětí naprázdno je 0,10 V. Zjištěná účinnost byla 0,70 %.



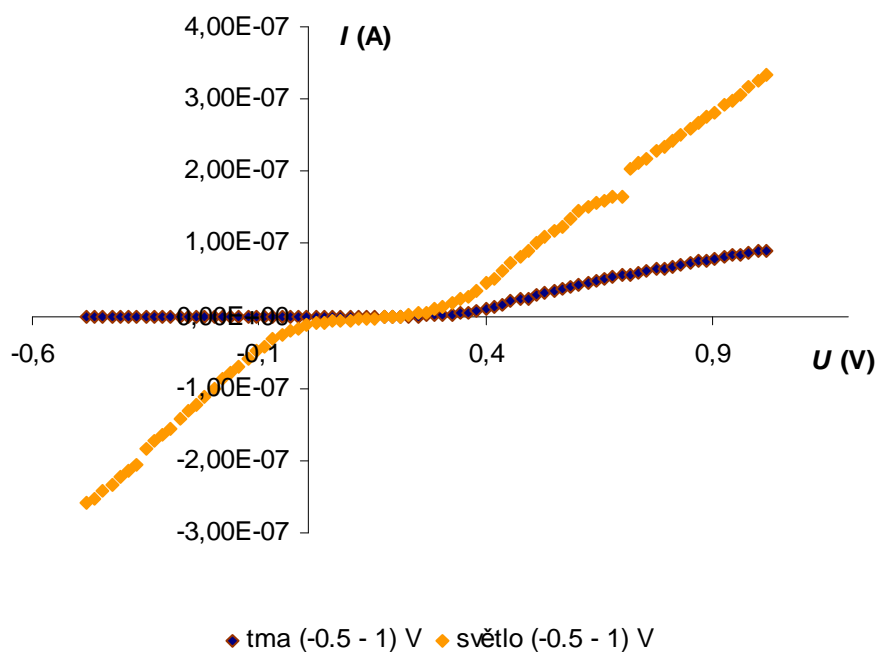
Graf 11: Volt ampérová charakteristika solárního článku invertované struktury na transparentní elektrodě od Sigma-Aldrich za tmy a za světla (xenonová výbojka 1,2 mW/cm²). Elektroda c.



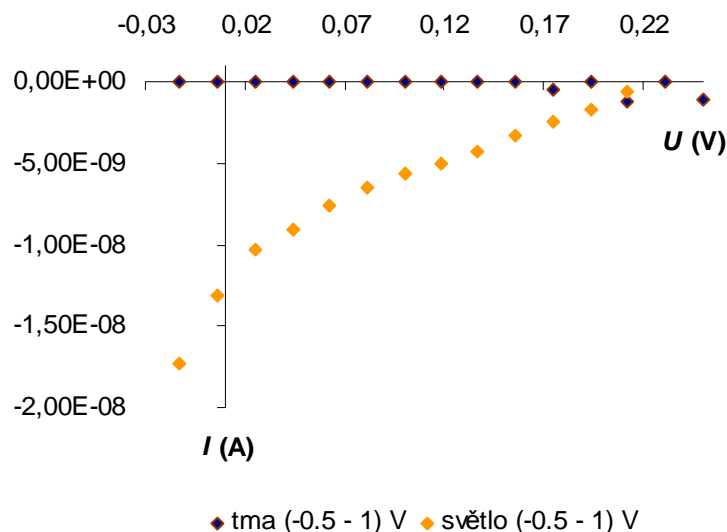
Graf 12: Detail IV. kvadrantu. Zjištěná účinnost: 0,70 %.

4.2.2.3 Na transparentní elektrodě – Centi (hnědé)

Solární články invertované struktury byly připraveny podle postupu popsaného v kapitole 3.3 na transparentní elektrodě od Centi (hnědá část ITO vrstvy) a byly na nich proměřovány V-A charakteristiky za tmy a za světla. Jako příklad je v *Graf 13* znázorněna V-A charakteristika pro elektrodu d (dle žluté křivky je vidět, že článek fotogeneruje proud) a v *Graf 14* detail IV. kvadrantu charakteristiky, podle nějž byla následně počítána účinnost. Stanovený proud nakrátko pro tuto elektrodu je $-1,32 \cdot 10^{-8}$ A a napětí naprázdno je 0,21 V. Zjištěná účinnost byla 1,24 %.



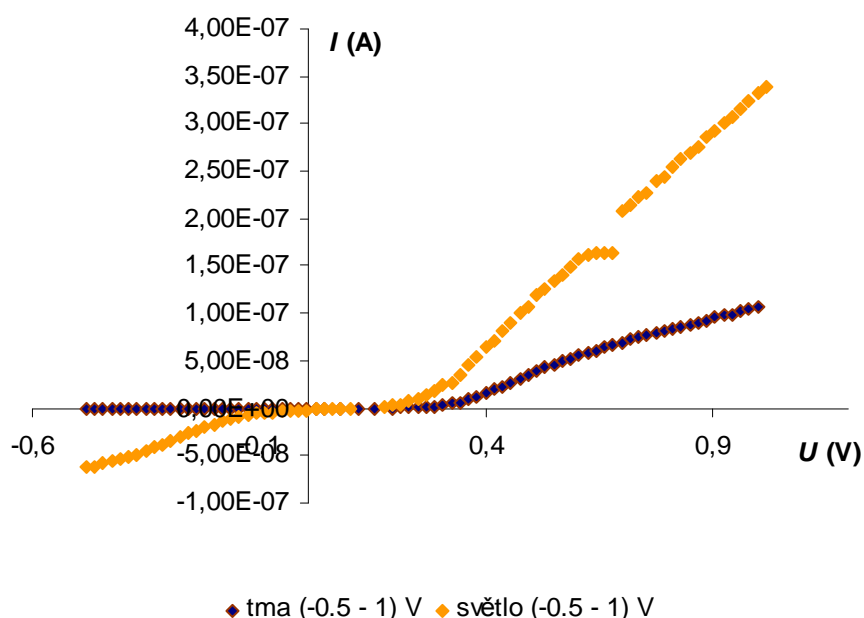
Graf 13: Volt ampérová charakteristika solárního článku invertované struktury na transparentní elektrodě od Centi (hnědé ITO) za tmy a za světla (xenonová výbojka 1,2 mW/cm²). Elektroda d.



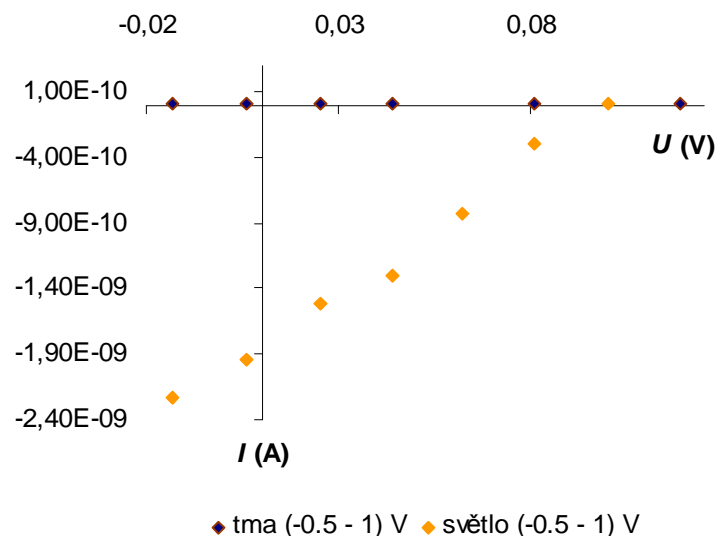
Graf 14: Detail IV. kvadrantu. Zjištěná účinnost: 1,24 %.

4.2.2.4 Na transparentní elektrodě – Centi (zelené)

Solární články invertované struktury byly připraveny podle postupu popsaného v kapitole 3.3 na transparentní elektrodě od Centi (zelená část ITO vrstvy) a byly na nich proměřovány V-A charakteristiky za tmy a za světla. Jako příklad je v *Graf 15* znázorněna V-A charakteristika pro elektrodu d (dle žluté křivky je vidět, že článek fotogeneruje proud) a v *Graf 16* detail IV. kvadrantu charakteristiky, podle něžž byla následně počítána účinnost. Stanovený proud nakrátko pro tuto elektrodu je $-1,94 \cdot 10^{-9}$ A a napětí naprázdno je 0,10 V. Zjištěná účinnost byla 0,81 %.



Graf 15: Volt ampérová charakteristika solárního článku invertované struktury na transparentní elektrodě od Centi (zelené ITO) za tmy a za světla (xenonová výbojka 1,2 mW/cm²). Elektroda d.



Graf 16: Detail IV. kvadrantu. Zjištěná účinnost: 0,81 %.

Výsledky měření jsou shrnuty v Tab. 3. Hodnoty uvedené v tabulce byly stanovovány tak, jak je popsáno v kapitole 2.5.3, účinnost byla počítána ze vztahu (5) a faktor plnění z rovnice (3). Průměr elektrody byl 1,97 mm a spektrální hustota dopadajícího elektromagnetického záření (xenonová výbojka) byla 1,2 mW/cm².

Tab. 3: Tabulka výsledků z měření V – A charakteristik

Struktura	Podložka	Měřená elektroda	P_{\max} [W]	I_{\max} [A]	U_{\max} [V]	I_{sc} [A]	U_{oc} [V]	η [%]	FF
Klasická	ITO/ PET - Cener	b	$4,69 \cdot 10^{-11}$	$-1,96 \cdot 10^{-10}$	0,24	$-4,03 \cdot 10^{-10}$	0,54	3,18	0,215
		e	$4,14 \cdot 10^{-11}$	$-2,07 \cdot 10^{-10}$	0,20	$-3,69 \cdot 10^{-10}$	0,50	3,06	0,224
	ITO/ PET – Sigma-Aldrich	b	$8,82 \cdot 10^{-12}$	$-7,35 \cdot 10^{-11}$	0,12	$-1,30 \cdot 10^{-10}$	0,24	1,86	0,283
		d	$9,04 \cdot 10^{-11}$	$-3,01 \cdot 10^{-10}$	0,30	$-6,04 \cdot 10^{-10}$	0,60	4,09	0,249
Invertovaná	ITO/ PET - Cener	c	$2,08 \cdot 10^{-9}$	$-2,60 \cdot 10^{-8}$	0,08	$-6,24 \cdot 10^{-8}$	0,14	0,91	0,238
		d	$2,08 \cdot 10^{-9}$	$-2,60 \cdot 10^{-8}$	0,08	$-6,24 \cdot 10^{-8}$	0,14	0,91	0,238
	ITO/ PET – Sigma-Aldrich	c	$6,98 \cdot 10^{-10}$	$-1,84 \cdot 10^{-8}$	0,04	$-2,72 \cdot 10^{-8}$	0,10	0,70	0,257
		f	$2,72 \cdot 10^{-10}$	$-6,81 \cdot 10^{-9}$	0,04	$-1,32 \cdot 10^{-8}$	0,08	0,56	0,258
	ITO/ PET - Centi (hnědá)	d	$5,96 \cdot 10^{-10}$	$-5,01 \cdot 10^{-9}$	0,12	$-1,32 \cdot 10^{-8}$	0,21	1,24	0,213
	ITO/ PET - Centi (zelená)	c	$1,21 \cdot 10^{-10}$	$-2,75 \cdot 10^{-9}$	0,04	$-4,44 \cdot 10^{-9}$	0,12	0,75	0,229
		d	$5,71 \cdot 10^{-11}$	$-1,30 \cdot 10^{-9}$	0,04	$-1,94 \cdot 10^{-9}$	0,10	0,81	0,295

5 ZÁVĚR

V rámci evropského výzkumného projektu Dephotex byly v této bakalářské práci charakterizovány nové perspektivní materiály s ohledem na jejich potenciální aplikaci v organických solárních článcích. Práce byla zaměřena na studium vlastností daných materiálů a na charakterizaci procesu přeměny světelné energie na elektrickou s ohledem na strukturu použitých materiálů. Využity byly charakterizační metody optoelektrické (měření V-A charakteristik článků) a optické (UV – VIS spektroskopie a fotoluminiscence).

Cílem práce bylo porovnání ITO vrstev na PET podložkách od 3 firem (Cener, Centi a Sigma-Aldrich), dále příprava solárních článků s klasickou i invertovanou strukturou a příprava tenkých vrstev pro charakterizaci optických vlastností.

Porovnání ITO vrstev na PET podložkách – z hlediska optických vlastností:

S odkazem na *Graf 1* (viz výsledky) porovnáním absorpčních spekter ITO vrstev od 3 firem lze říct, že nejvhodnější materiál pro solární články, v pořadí od nejlepšího, je transparentní elektroda: Cener > Centi > Sigma-Aldrich. Čímž se potvrdilo i srovnání z hlediska povrchových měrných odporů zadaných dodavatelem a to v řadě: Cener 12 Ω/sq > Centi 17 Ω/sq > Sigma-Aldrich 35 Ω/sq .

Tenká funkční vrstva – z hlediska optických vlastností:

Jako funkční vrstva byla pro klasickou i invertovanou strukturu použita směs Tg PPV:PCBM (1:4). Důvod použití PCBM jako aditiva k Tg PPV je patrný z *Graf 3* a *Graf 4* (viz výsledky). Přídavkem PCBM byla snížena viskozita tohoto roztoku, metodou rotačního lití pak vznikla tenčí vrstva a tím došlo ke snížení absorbance. Dále PCBM představuje akceptor, na nějž přechází excitované elektrony a nedochází k fluorescenční emisi. Dalším důvodem použití této směsi je maximalizace plochy pro p-n přechod.

Porovnání transparentních elektrod a struktur článků – z hlediska účinnosti:

Výsledky měření jsou shrnuty v *Tab. 3*. Nejvyšší účinnosti se podařilo dosáhnout na solárním článku klasické struktury na transparentní elektrodě Sigma-Aldrich, a to 4,09 %. Účinností stabilně nad 3 % bylo ale dosahováno u článku klasické struktury na transparentní elektrodě Cener. V případě invertovaných struktur došlo k nejlepšímu výsledku u článku na transparentní elektrodě od Centi (hnědé): 1,24 %. Jinak celkově nejlépe opět dopadl článek na transparentní elektrodě od Cener, i když s účinností pouze 0,91 %.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>A</i>	Absorbance
<i>c</i>	Rychlost světla ve vakuu (299792458 m/s)
<i>c</i>	Koncentrace
C60	Fulleren s 60 atomy uhlíku
CIS	Struktury ze směsných polovodičů
CuPc	Copper phtalocyanin
D-A	Přechod donor akceptor
Dephotex	Development of Photovoltaic Textiles based on novel Fibres (Vývoj fotovoltaických textilií založených na nových vláknech)
<i>E</i>	Energie
EDOT	3,4-ethylenedioxythiophene
<i>E_g</i>	Šířka zakázaného pásu
<i>F</i>	Fluorescence
<i>FF</i>	Fill factor (faktor plnění)
<i>h</i>	Planckova konstanta (6,626.10 ⁻³⁴ J.s)
HOMO	Highest occupied Molecular orbital (nejvyšší obsazený molekulový orbital)
<i>I</i>	Proud
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers (Institut elektrického a elektronického inženýrství)
<i>I_{max}</i>	Maximální proud
<i>I_{sc}</i>	Short circuit (proud nakrátko)
ITO	Indium tin oxide (směsný oxid india a cínu In ₂ O ₃ .SnO ₂)
<i>l</i>	Tloušťka vrstvy
<i>L_d</i>	Délka difúze excitonu
LED	Light emitting diode (světlo emitující dioda)
LUMO	Lowest unoccupied Molecular orbital (nejnižší neobsazený molekulový orbital)
<i>M(λ)</i>	Spektrální hustota dopadajícího elektromagnetického záření
MDMO-PPV	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloxy)-1,4-fenylvinyle]
<i>n</i>	Index lomu
<i>Ø</i>	Prošlý zářivý tok
<i>Ø₀</i>	Dopadající zářivý tok
<i>P₀</i>	Výkon dopadajícího záření
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PCBM	[6,6]-fenyl-C ₆₁ -methylester kyseliny máselné
PEDOT	Poly(3,4-etylenedioxythiophen)
PEDT ⁺	Kladně nabitý polymer - složka PEDOT
PET	Polyetylen tereftalát
peta	10 ¹⁵
<i>P_{max}</i>	Maximální výkon
PPV	Poly(fenylvinyle)
PSS	Poly(styrenulfonát)
PSS ⁻	Záporně nabitý polymer - složka PEDOT

PSSH	Neutrální forma PSS ⁻
PTCDI	Perylene-3,4,9,10-tetracarbonyl diimid
<i>S</i>	Plocha článku
<i>S</i> ₀	Energie základního elektronového stavu
<i>S</i> ₁	Energie nejnižšího singletového excitovaného stavu
SubNc	Sub-naphthalocyanin
SubPc	Sub-phtalocyanin
<i>T</i>	Transmittance
TEOS	Tetraethyl orthosilicate
<i>T</i> _g	Teplota skelného přechodu
TTIP	Titanium tetraisopropoxide
TTM	The Transfer Matrix Method (metoda přenosu matice)
<i>U</i>	Napětí
<i>U</i> _{max}	Maximální napětí
<i>U</i> _{oc}	Open circuit (napětí naprázdno)
UV	Ultrafialové záření
V-A	Volt ampérová charakteristika
VIS	Viditelné záření
ε	Molární absorpční koeficient
η	Účinnost
η_{EQE}	Externí kvantová účinnost
η_{A}	Účinnost absorpce
η_{ED}	Účinnost difúze elektronů
η_{CT}	Účinnost rozkladu excitonů
η_{CC}	Účinnost ukládání náboje
λ	Vlnová délka [nm]
ν	Frekvence
$\tilde{\nu}$	Vlnčet

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- ¹ *Fotovoltaický jev* [online]. Verze 4.0. 2010 [cit. 2010-05-14]. PV Hrádek nad Nisou. Dostupné z www: <<http://www.viaregia.cz/?D=4>>.
- ² *DEPHOTEX* [online]. 2008 [cit. 2010-05-15]. Dostupné z www: <<http://dephotex.com/>>.
- ³ REICHL, Jaroslav; VŠETIČKA, Martin. *Encyklopedie fyziky* [online]. Praha : [s.n.], c2010 [cit. 2010-05-14]. Dostupné z www: <<http://fyzika.jreichl.com/index.php?sekce=browse&page=722>>.
- ⁴ Fotovoltaický jev In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 27. 10. 2007, 12:56, 27. 10. 2007, 12:56 [cit. 2010-05-15]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Fotovoltaický_jev>.
- ⁵ *Czech RE Agency : Druhy obnovitelných zdrojů energie* [online]. 2009 [cit. 2010-05-15]. Fotovoltaika. Dostupné z www: <<http://www.czrea.org/cs/druhy-oze/fotovoltaika#top>>.
- ⁶ Fotovoltaický článek In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 29. 11. 2007, 15:33, 19. 3. 2010, 12:55 [cit. 2010-05-15]. Dostupné z www: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Fotovoltaický_článek>.
- ⁷ FEJFAR, Antonín . *Otevřená věda* [online]. c2010 [cit. 2010-05-15]. Fotovoltaické články pro využití sluneční energie. Dostupné z www: <<http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/Fyzika/10fejfar.pdf>>.
- ⁸ VOJÁČEK, Antonín. *Polymerové (plastové) solární články - nový směr vývoje* [online]. 20. Září 2008 [cit. 2010-05-15]. Automatizace.HW.cz. Dostupné z www: <<http://automatizace.hw.cz/polymerove-plastove-solarni-clanky-novy-smer-vyvoje>>.
- ⁹ *Měření účinnosti přeměny fotovoltaického článku* [online]. [cit. 2009-03-22]. Dostupné z www: <<https://www.vutbr.cz/elearning/course/view.php?id=71571>>.
- ¹⁰ HEREMANS, Paul; CHEYNS, David; RAND, Barry P. Strategies for Increasing the Efficiency of Heterojunction Organic Solar Cells: Materials Selection and Device Architecture. *Accounts of chemical researchs* [online]. November 2009, No. 11, [cit. 2010-05-15]. Dostupný z www: <www.pubs.acs.org/acr>.
- ¹¹ BERTHO, Sabine, et al. Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer: fullerene solar cells. *ScienceDirect : solar energy materials and solar cells* [online]. 31 October 2007, 92, [cit. 2010-05-15]. Dostupný z www: <www.sciencedirect.com>.
- ¹² *Es CENER - Centro Nacional de Energías Renovables (CENER)* [online]. c2010 [cit. 2010-05-15]. Dostupné z www: <http://www.cener.com/es/que_es/index.asp>.
- ¹³ *Sigma-Aldrich Corporate Fact Sheet* [online]. c2010 [cit. 2010-05-15]. Sigma-Aldrich. Dostupné z www: <http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma-Aldrich/General_Information/1/2010_sa_corp_fact_sheet.Par.0001.File.tmp/2010_sa_corp_fact_sheet.pdf>.
- ¹⁴ *CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes* [online]. c2010 [cit. 2010-05-15]. Dostupné z www: <<http://www.centi.pt/>>.
- ¹⁵ KLEIN, Lisa C. *Sol-Gel technology for thin films, fibres, performs, electronics and specialty shapes* [online]. New Jersey : Noyes Publications, c1988 [cit. 2010-05-15]. Dostupné z www: <<http://books.google.cz/books?id=Qb71L2uV0gAC&pg=PA50&dq=sol+gel+proces&cd=1#v=onepage&q&f=false>>. ISBN 0-8155-1154-X.